

Bruchmechanische und
mikrostrukturelle Charakterisierung
des Werkstoffübergangs

Edelmetall-Aufbrennlegierung/Dentalkeramik

von

Werner Groll

Erlangen 1984

**Bruchmechanische und
mikrostrukturelle Charakterisierung
des Werkstoffübergangs
Edelmetall-Aufbrennlegierung/Dentalkeramik**

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von

Werner Groll

Erlangen 1984

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 23. Dezember 1983

Tag der Promotion: 13. April 1984

Dekan: Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Blum

Prof. Dr. M. Clasing

Prof. Dr. G. Tomandl

" Für Vera und Sandra "



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546217_0023

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Literaturübersicht und Grundlagen	4
2.1.	Stand der Literatur zur "Metallkeramik"	4
2.1.1.	Thermische Kompatibilität	5
2.1.2.	Die Rolle der Haftoxidbildner bei der Haftentstehung zwischen Metall und Keramik	11
2.1.3.	Mechanische Prüfverfahren zur Bestimmung der "Haftfestigkeit"	13
2.2.	Bruchmechanik	16
2.2.1.	LEBM an makroskopisch homogenen, isotropen Proben	16
2.2.2.	LEBM eines Grenzflächenrisses	22
2.2.3.	Thermische Spannungen an der Grenzfläche eines Schichtverbunds	28
2.2.3.1.	Überlegungen zur Energiefreisetzungsrate bei thermischen Spannungen im Schichtverbund	30
2.2.4.	Rißausbreitungsverhalten bei spröden Werkstoffen	32
3.	Experimentelle Methoden und Probenherstellung	34
3.1.	Probenmaterial	34
3.2.	Langsame Rißausbreitung im Vierpunktbiegeversuch	35
3.2.1.	Bruchmechanik des Vierpunktbiegeversuchs	35
3.2.1.1.	Homogene Probe	36
3.2.1.2.	Geklebte Vierpunktbiegeprobe	38
3.2.1.3.	Verlauf der Energiefreisetzungsrate bei konstanter Prüfgeschwindigkeit	39
3.2.2.	Experimentelle Methodik	41
3.2.2.1.	Biegeapparatur	41
3.2.2.2.	Apparatekurve und Rißlängenbestimmung aus dem wahren Kraft-Weg-Diagramm	43
3.2.2.3.	Ermittlung der Rißgeschwindigkeit	45
3.2.2.4.	Versuchsdurchführung	45
3.2.2.5.	Rechnergestützte Auswertung	46
3.2.2.6.	Genauigkeit des Verfahrens	46
3.2.3.	Probenpräparation	47
3.2.3.1.	Homogene Biegeprobe	47

	Seite
Geklebte Biegeprobe	47
Vergleichende Rißausbreitungsmessungen an Fenster- glas für die homogene und die geklebte Biegeprobe	48
Mikroskopische und analytische Untersuchungsver- fahren und quantitative Vermessung der Bruchfläche	53
Schliffuntersuchungen von VITA VMK 68 531*, Edelmetall-Legierung und Verbund	53
Schliffherstellung	53
Ätz- und Kontrastier-Verfahren	53
Mikroskopische Untersuchungsverfahren	54
Fraktographie	54
Rißverlaufsuntersuchungen im Querschliff	54
Mikroskopische und analytische Untersuchungen der Bruchfläche	54
Quantitative Bruchflächenvermessung	55
Oxidationsuntersuchungen der Edelmetallaufbrenn- legierungen	56
Begleitende Untersuchungen zur Charakterisierung der Werkstoffe	58
Dichte	58
Dynamische Messung der elastischen Konstanten	58
Dilatometermessungen	59
Messung der inneren Spannungen im Verbund bei Raumtemperatur	59
Probenherstellung	61
Optimierung der Keramikherstellung	62
Optimierung der Verbundherstellung	66
Herstellung des Grünlings	66
Weiterverarbeitung des gepreßten Grünlings	68
Einfluß des Preßdrucks	69
Vergleich zwischen dem Verbund mit Schlicker- auftrag (SA) bzw. Trockenpressen (TP) der Keramik	69
Präparation der Legierungsoberflächen vor dem Verblenden	71
Ergebnisse und Diskussion	72
Oxidationsverhalten von Edelmetallaufbrennlegierungen mit geringen Anteilen unedler Bestandteile	72
Unverblendete Legierungsplättchen (Leg.B)	72

4.1.1.1.	Oxidzone und Oxidationsprodukte	72
4.1.1.2.	Oberflächenveränderung während der Oxidation	77
4.1.2.	Glühbehandlung verblendeter Proben	82
4.1.3.	Diskussion der Oxidation bei Edelmetall- Aufbrennlegierungen	85
4.1.3.1.	Die innere Oxidzone	85
4.1.3.2.	Entstehung der Edelmetallteilchen an der Legierungs- oberfläche	89
4.1.4.	Vergleichende Untersuchungen an zwei weiteren Legierungen	90
4.1.5.	Zusammenfassung der Oxidationsuntersuchungen	91
4.1.6.	Konsequenzen des Oxidationsverhaltens für den Übergang Metall/Keramik	92
4.2.	Charakterisierung der Dentalkeramik VITA VMK 68 531*- Grundmasse	96
4.2.1.	Gefügebrau	96
4.2.2.	Rißausbreitungsmessungen	98
4.2.2.1.	Einfluß der relativen Luftfeuchte auf den Riß- widerstand	99
4.2.2.2.	Auswirkung der Brenndauer auf den Rißwiderstand	100
4.2.2.3.	Rißwiderstand nach unterschiedlichen Abkühlge- schwindigkeiten von der Brenntemperatur	102
4.2.2.4.	Porositätseinfluß auf den Rißwiderstand	103
4.2.3.	Thermisches Ausdehnungsverhalten	104
4.2.4.	Thermische Spannungen im Verbund	109
4.3.	Rißausbreitung in der Grenzzone des Schichtverbunds	112
4.3.1.	Bruchexperiment und Rißverlauf	113
4.3.2.	Ursachen für den aus der Grenzzone abweichenden Rißverlauf	120
4.3.2.1.	Innere Spannungen 1. Art und Anisotropiespannungen	120
4.3.2.2.	Wechselwirkung mit eingelagerten Kristalliten	122
4.3.2.3.	Reaktion zwischen Rißfront und Poren	123
4.4.	Einfluß der Legierungszusammensetzung auf die Festigkeit der Grenzzone	126
4.4.1.	Unedelmetallfreie Legierung	127
4.4.2.	Auswirkung verschiedener Haftoxidbildner auf den Rißwiderstand der Grenzzone	129

Einfluß der Herstellparameter auf die Rißausbreitung im Verbund (Leg.B)	133
Rauheit der Legierungsoberfläche	133
Brenndauer	138
Voroxidationsdauer	143
Einfluß thermischer Spannungen auf die Rißausbreitung	148
Druckspannungen in der Keramik	148
Zugspannungen in der Keramik	152
Abschließende Bemerkungen	155
Bruchmechanische Messung der Haftfestigkeit eines Schichtverbunds	155
Rißausbreitung - Rißentstehung - optimaler Verbund	157
Mechanismen der Haftentstehung	160
Zusammenfassung	161
Literaturverzeichnis	165
Die wichtigsten verwendeten Symbole	175

1. Einleitung

Metall-Keramik-Schichtverbundwerkstoffe finden in der Technik und im Alltag immer größere Verbreitung. Das ist zu einem großen Teil auf die immer weiter wachsenden Anforderungen zurückzuführen, die durch den technischen Fortschritt an den Werkstoff gestellt werden und die von einem Material alleine nicht oder nur unzureichend erfüllt werden können. Beispiele für Anwendungsgebiete sind die Emaillierung von Stahl, die Elektronik (Widerstände, Kondensatoren....), die Hochtemperatur- und Hochvakuumtechnik, Festkörperelektrolyte und Humanmedizin (z.B. verblendete Zahnkronen). Bei allen Anwendungen zielt man auf die Ausnutzung der spezifischen Eigenschaften sowohl der Keramik (z.B. Temperaturbeständigkeit, Verschleißfestigkeit, geringe Temperaturleitfähigkeit, chem. Resistenz, Isolationseigenschaften) als auch des Metalls (Zähigkeit, Formbarkeit, geringer elektr. Widerstand).

Die Unterschiede der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partner machen die Herstellung eines Metall-Keramik-Verbundkörpers problematisch. Eine sorgfältige Auswahl der Werkstoffe, die in der Regel durch anwendungsspezifische Forderungen (Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Farbe....) erschwert wird, ist dabei ebenso wichtig wie die Verwendung von geeigneten Herstellverfahren. Neben der chemischen Verträglichkeit und der Forderung nach einem fehlerfreien, gut haftenden Übergang kommt dem thermischen Ausdehnungsverhalten der beiden Partner besondere Bedeutung zu. Da der Verbund meist bei höheren Temperaturen hergestellt wird (Löten, Festkörperschweißen, Sintern....), führen Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten bei der Abkühlung zum Aufbau festigkeitsmindernder innerer Spannungen, die im Grenzfall zum Versagen des Verbundes führen können. Ist eine Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten nicht möglich, so muß durch geeignete Maßnahmen (z.B. Einbringen einer duktilen Zwischenschicht /1/) ein Spannungsabbau ermöglicht werden. Die am weitest verbreiteten Herstellverfahren sind das Löten (mit und ohne vorherige Metallisierung der Keramik), das Festkörper- bzw. Diffusionsschweißen (v.a. für Hochtemperaturanwendungen) und das Sintern, wobei der Schmelzpunkt eines Partners überschritten werden kann. Da in der vorliegenden Arbeit keine

Lötverbindungen untersucht werden, soll im folgenden nur noch auf direkte Verbindungen zwischen Metall und Keramik eingegangen werden.

Für die technische Einsetzbarkeit eines Verbundes ist das Zustandekommen einer guten Haftung und somit die Übergangszone von Metall zu Keramik von zentraler Bedeutung. Spiegelbild hierfür sind die zahlreichen mikromorphologischen und analytischen Untersuchungen dieses Bereichs bei den verschiedensten Metall/Keramik-Übergängen.

Im Zusammenhang mit den experimentellen Beobachtungen werden 3 Haftmechanismen diskutiert /2,3/.

A) Mechanische Haftung

Die Rauheit der Grenzfläche bietet Verankerungspunkte, die, unterstützt durch etwas unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Partner zur mechanischen Verzahnung führen. Häufig läßt die unregelmäßige Geometrie der Grenzfläche keinen adhesiven Bruch des Verbunds mehr zu /4/, so daß die Festigkeitssteigerung nicht auf die Verbesserung der Haftung, sondern auf die Verlagerung des Bruchgeschehens in die Keramik zurückzuführen ist.

B) Chemische bzw. physikochemische Haftung

Eine chemische Bindung zwischen Metall und Keramik ist vorhanden /6,7/, wenn ein kontinuierlicher Übergang der Elektronenstruktur von Metall (metallische Bindung) zur Keramik (ionisch bzw. kovalent) vorliegt. Nach /6,7/ wird dies erreicht, wenn beide Partner an der Grenzfläche mit dem niedrigst valenten Oxid des Metalls abgesättigt sind. (Grenzfall: monomolekulare Oxidschicht). Die Anwendung dieser Theorie auf Edelmetalle erscheint problematisch. Bruin /5/ unterscheidet zwischen den Verbindungen, die eine ausgeprägte Diffusionszone aufweisen (d.h. Übergang von Metall zur Keramik durch eine Zone mit stetiger Konzentrationsänderung) und solchen, die durch einen abrupten, optisch und analytisch nicht auflösbaren Übergang charakterisiert sind (z.B. bei Edelmetallen). Bei letzterer kann eine chemische Reaktion nur lokalisiert an der Grenzfläche auftreten.

C) Van der Waals-Bindung /3/

Trotz der intensiven Forschung auf diesem Gebiet sind die Vorgänge der Haftentstehung selbst bei einfachen Systemen noch nicht vollkommen verstanden. Deshalb können weder von der Theorie noch von mikromorphologischen Untersuchungen allein zuverlässige Vorhersagen über die Qualität bzw. Festigkeit eines technischen Verbundes erwartet werden. Eine mechanische Prüfung ist somit notwendig. Die Ergebnisse herkömmlicher Prüfverfahren (Scher-Biege- und Zugversuche an makroskopisch homogenen Proben) sind von Versuchsführung, Probenvolumen und Probenpräparation abhängig und streuen stark; sie liefern keinen eindeutigen, vergleichbaren Kennwert der Verbundfestigkeit. Erst in den letzten Jahren wurde die Methodik der linear elastischen Bruchmechanik vereinzelt auch bei Metall-Keramik-Schichtverbundwerkstoffen angewandt /8-11/, von der eindeutige Kennwerte analog dem homogenen Fall erwartet werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der Festigkeit eines Verbundes aus Edelmetall-Aufbrennlegierung und Dentalkeramik insbesondere in der Übergangszone der beiden Werkstoffe. Als Meßverfahren wird der von Kleinlein /12,13/ für homogene Proben eingehend untersuchte "kontrollierte Bruchversuch" unter Vierpunktbiegebelastung verwendet, der in einigen Punkten, insbesondere der Probenkonfiguration, modifiziert wird. Hierzu ist zunächst die Gültigkeit der Bestimmungsgleichungen für die verwendete "geklebte" Vierpunkt-Verbundbiegeprobe zu überprüfen und diese gegebenenfalls zu modifizieren. Mit diesem Meßverfahren werden die Einflüsse von Herstellparametern und Legierungszusammensetzung auf die Festigkeit des Verbundes ermittelt, wobei der Wirkung von Haftoxiden und den inneren, thermischen Spannungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Als wesentliche Grundlage für die Bewertung der Ergebnisse am Verbund wird die genaue Kenntnis des Werkstoffverhaltens der beiden Partner angesehen, weshalb deren für den Verbund wichtigen Eigenschaften ebenfalls untersucht werden. Mikromorphologische und analytische Untersuchungen der Grenzzone und der Bruchfläche sollen die Interpretation der bruchmechanischen Ergebnisse erleichtern und zu einem besseren Verständnis der Vorgänge bei der Haftentstehung beitragen.



2. Literaturübersicht und Grundlagen

2.1. Stand der Literatur zur "Metallkeramik"

Die "Metallkeramik" wird seit mehr als 20 Jahren erfolgreich als Ersatz für erkrankte oder fehlende Zähne in Form von keramikverblendeten Metallkronen oder Brücken eingesetzt. Ihre weite Verbreitung verdankt sie besonders ihrem ästhetischen, zahnähnlichen Aussehen, der individuellen Anpassungsfähigkeit von Form und Farbe an das Kiefer jedes einzelnen Patienten und ihrer hervorragenden Gewebeverträglichkeit und Korrosionsbeständigkeit im Mund. Die Gewährleistung der genannten Eigenschaften erfordert ein hohes Maß an Sorgfalt bei der Auswahl der Werkstoffe und begrenzt die Anzahl der in Frage kommenden Werkstoffe stark. Die Notwendigkeit der Verbundherstellung führt zu weiteren Einschränkungen, da sich beide Partner physikalisch und chemisch vertragen müssen. Trotz dieser Problematik kann festgestellt werden, daß zur Zeit auf eine genügende Zahl von geeigneten keramischen Massen und Aufbrennlegierungen zurückgegriffen werden kann.

Die dentalkeramischen Massen werden aus etwa 70 - 80 Gew.% Kalifeldspat, 10 - 30% Quarz und im Gegensatz zum Porzellan fast ohne Kaolin hergestellt /14/. Weitere oxidische, kristalline Zusätze wie TiO_2 , CaO , ZrO_2 /15,16/ fördern als Keimbildner die Kristallisation von Leuzit ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) aus der Glasschmelze, der der Keramik bei hohen Temperaturen die Formbeständigkeit verleiht. Die Dentalkeramik zeigt auf Grund ihres hohen amorphen Anteils das gleiche thermische Verhalten wie Glas.

Als Aufbrennlegierung werden hochgoldhaltige Edelmetall-Legierungen verwendet, wobei in letzter Zeit vorwiegend aus Kostengründen auch Legierungen mit geringem Goldgehalt (Spargold-Leg.) bzw. edelmetallfreie Legierungen eingesetzt werden. Die hochgoldhaltigen Edelmetall-Legierungen enthalten geringe Zusätze von Unedelmetallen (meist Sn oder In), denen die wichtige Funktion der Haftvermittlung zwischen Metall und Keramik zugeschrieben wird.

Trotz der guten Erfolge der "Metallkeramik" im praktischen Alltag treten besonders bei Neu- und Weiterentwicklungen immer wieder Probleme auf, die meist in den unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Verbundpartner begründet sind. Die Erkennung der Faktoren, die eine gute Haftung gewährleisten bzw. zum Versagen eines Verbundes führen, war deshalb immer

wieder das Ziel von wissenschaftlichen Untersuchungen. Im folgenden Abschnitt wird der Stand der Kenntnisse auf drei werkstoffkundlich interessanten und für diese Arbeit wichtigen Gebieten der Metallkeramik dargestellt, nämlich die thermische Kompatibilität, Funktion der Haftoxidbildner bei der Bindung von Metall und Keramik und Meßmethoden zur Bestimmung der Haftfestigkeit. Die Vielzahl der Veröffentlichungen in den letzten zwei Jahrzehnten machte es unmöglich, alle Artikel zu erfassen. Die Literaturarbeit konzentrierte sich im wesentlichen auf Veröffentlichungen der letzten zehn Jahre, da aus diesen sowohl der aktuelle Kenntnisstand als auch häufig eine Übersicht über ältere Artikel zu entnehmen war.

2.1.1. Thermische Kompatibilität

Die direkte Verbindung von Metall und Keramik ohne Hilfsmittel (z.B. Kleber) wird bei Temperaturen deutlich höher als die Einsatztemperatur erreicht. In den seltensten Fällen ist eine optimale Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten ($\Delta \alpha = 0$) der Verbundpartner möglich, so daß beim Abkühlen thermische Spannungen entstehen. Da bei dentalkeramischen Werkstoffen die Druckfestigkeit etwa fünfmal so groß ist wie die Zugfestigkeit /17/, verwendet man keramische Werkstoffe mit einem etwas kleineren Ausdehnungskoeffizienten als das Metall. Dadurch werden beim Abkühlen von der Herstelltemperatur bei den vorkommenden geometrischen Verhältnissen (ebener Schichtverbund stellvertretend für die einseitig verblendete Krone, außen verblendeter Metallring stellvertretend für die vollverblendete Krone) tangentielle Druckspannungen in der Keramik induziert, die im Bereich der Grenzfläche am größten sind /17,18/. Neuere Spannungsanalysen zeigen, daß beim verblendeten Metallring zusätzlich Scherspannungen und radiale Zugspannungen in der Grenzfläche auftreten /18/, die in der Regel eine Schwachstelle des Verbunds darstellt /20,21/. Ungünstige Schichtdickenverhältnisse führen beim ebenen Verbund zu Zugspannungen in der Keramikoberfläche /17,22/; Scherspannungen sind auch hier in der Grenzfläche vorhanden, die an den Enden des Verbunds besonders hoch sind /23/. Unter Berücksichtigung der gesamten Spannungsverteilung ist deshalb das Einbringen thermischer Druckspannungen nicht in jedem Fall ratsam. Dem Autor ist außerdem keine Untersuchung bekannt, die eine erhöhte Festigkeit eines Verbunds mit geringen Druck-

spannungen gegenüber einem mit geringen Zugspannungen bestätigt. Die Auswirkung thermischer Spannungen auf die Qualität des Verbunds bzw. deren tolerierbare Höhe kann nur angegeben werden, wenn diese zuverlässig zu erfassen sind. Erst seit den letzten 10 Jahren wird dieses Problem intensiver von einer Vielzahl von Autoren behandelt, wobei zwei Vorgehensweisen zu erkennen sind

- experimentelle Bestimmung der Spannung im Verbund /24,25,26,27/
- theoretische Berechnung der Spannung /17,28,29,27/ aus den experimentell ermittelten physikalischen Daten /31,32/ der beiden Werkstoffe.

Sämtliche Untersuchungen und Berechnungen werden wegen der komplexen Geometrie der Zahnkronen für Modellanordnungen (Bi-Material-Streifen, "Split-Ring" /27/) durchgeführt, so daß die tatsächliche Spannungsverteilung im Werkstück nicht ermittelt wird. Man kann jedoch annehmen, daß kleine Dehnungsdifferenzen der Partner eine gute thermische Kompatibilität auch für den Fall des Zahnersatzes anzeigen.

Die Berechnung der thermischen Spannungen für einen Bi-Material-Streifen erfolgt nach Timoshenko /27/ entsprechend

$$\sigma_{th} = H \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (1)$$

mit $\Delta\alpha = (\alpha_M - \alpha_K)$, α_M, α_K : linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient des Metalls, der Keramik.

ΔT ist die Temperaturänderung, positiv für steigende, negativ für fallende Temperaturen. H ist ein Vorfaktor, der die Geometrie und die elastischen Konstanten enthält. Gleichung (1) gilt nur, wenn α_K und α_M über das betrachtete Temperaturintervall konstant sind und kein plastischer bzw. viskoser Spannungsabbau im Verbund stattfindet. Diese Bedingungen sind im Gegensatz zum Metall (in 1. Näherung) für die Dentalkeramik im interessierenden Temperaturintervall von Raumtemperatur bis ca. 1000°C nicht erfüllt. Von vielen Autoren wird deshalb eine modifizierte Form von (1) verwendet /28,29/:

$$\sigma_{th}(T_2) = H \int_{T_1}^{T_2} \Delta\alpha \cdot dT \quad (2)$$

wobei $\Delta\alpha$ eine Funktion der Temperatur und $T_2 < T_1$ ist. Für α_K wird ein experimentell ermittelter Wert verwendet, der aus meßtechnischen Gründen bei kleinen $\dot{T}$ (3-5 K/min) ermittelt wird /31/. Da sich α_K mit $\dot{T}$ ändert und die Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung der "Metallkeramik" deutlich höher ist, kann dies zu Fehleinschätzungen der thermischen Kompatibilität führen. T_1 ist die Temperatur, bei der die Differenz der Dehnungen $d\epsilon = \Delta\alpha \cdot dT$ vollständig zum Aufbau elastischer Spannungen verwendet wird, d.h. kein irreversibler Spannungsabbau stattfindet. Für T_1 wird häufig die Glasatemperatur T_g gesetzt /28,27,17/, wozu folgendes zu bemerken ist:

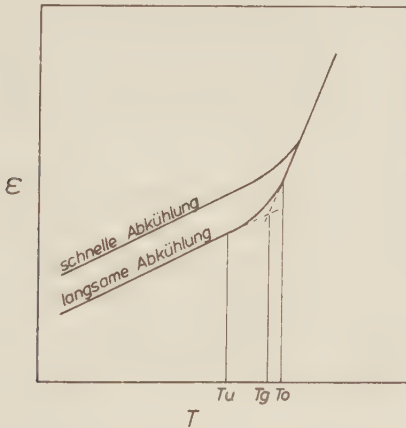


Abb.1: Schematische Darstellung des thermischen Ausdehnungsverhaltens von Glas und Dentalkeramik

- i) Die Glastemperatur T_g , die ohne physikalische Bedeutung ist und lediglich die Lage des Übergangsbereichs angibt (Abb.1) hängt von der Abkühlgeschwindigkeit $\dot{T}$ ab. Dies wird von den meisten Autoren berücksichtigt. Eine Abhängigkeit von der thermischen Vorgeschichte wurde für T_g nicht gefunden /17/.
- ii) Im Übergangsbereich ($T_o - T_u > 100^\circ\text{C}$, Abb.1) von der niedrigviskosen Schmelze zum rein elastisch verformbaren amorphen Festkörper steigt die Viskosität des Glases um mehrere Größenordnungen. Dementsprechend nimmt bei Temperaturerniedrigung ($\dot{T} = \text{const.}$) die Möglichkeit des Abbaus thermischer Spannungen durch viskoses Fließen der Keramik ab, so daß der Unterschied von α_K und α_M zunehmend zum Aufbau elastischer Spannungen verwendet wird. Der Übergang vom vollkommen viskosen Spannungsabbau bis zum vollkommen elastischen Spannungsaufbau erstreckt sich über mehr als 100°C und kann somit nicht durch eine einzige Temperatur T_g beschrieben werden. Eine gute Übereinstimmung zwischen aus (2) berechneten und experimentellen Werten kann nur auf eine geeignete Anpassung von T_g zurückgeführt werden /33/.

Lediglich Bertolotti /26/ hat bisher die irreversiblen Vorgänge im Übergangsbereich rechnerisch erfaßt und eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erzielt. Er zerlegte zunächst die lineare Abkühlungskurve im Übergangsbereich in isotherme Einzelschritte mit fester Haltezeit t_H . Für jeden Schritt ermittelte er aus der experimentell bestimmten Viskosität und der zu Beginn des Zeitschrittes herrschenden Spannung den Anteil, der nach t_H durch viskoses Fließen der Keramik abgebaut wurde.

Die Berechnungen zeigten in Übereinstimmung mit experimentellen Messungen:

- der elastische Spannungsaufbau beginnt bei Temperaturen deutlich größer als T_g

- Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit verschiebt sich der Temperaturbereich, in dem noch Spannungsabbau stattfindet, zu höheren Werten. Dies hat unmittelbare Konsequenzen für den Spannungszustand bei Raumtemperatur.

Der Vorteil gegenüber der experimentellen Bestimmung der thermischen Spannungen liegt darin, daß bei Kenntnis der physikalischen Daten der Werkstoffe für jede Kombination und für jeden T die thermische Kompatibilität beurteilt und somit die optimalen Partner und Herstellungsbedingungen ohne vorherige experimentelle Untersuchungen gewählt werden können. Problematisch ist in diesem Zusammenhang besonders die Beschaffung der physikalischen Daten der Keramik, da α_K neben der Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit auch durch die thermische Vorgeschichte beeinflusst wird /26,31/. Dasselbe ist von der Viskosität η zu erwarten. In den bisher bekannten Berechnungen wird außerdem die Möglichkeit der Verformung des Metalls, die für hochgoldhaltige Legierungen von Tucillo und Nielsen /24/ beobachtet und von Bertolotti und Moffa /30/ nicht ausgeschlossen wird, nicht berücksichtigt. Ein weiteres rechnerisch schwer erfaßbares Problem ist in der schnellen Abkühlgeschwindigkeit der "Metallkeramik" zu sehen, für die aus meßtechnischen Gründen keine experimentellen Daten von α_K und T_g vorliegen, so daß Extrapolationen vorgenommen werden müssen. Ein hohes T führt zu Temperaturgradienten im Verbund, die theoretisch ebenfalls unberücksichtigt bleiben.

Zusätzliche Diffusions-Zwischenschichten mit anderen thermischen und elastischen Eigenschaften, die beim Brennen von Keramik auf Metall entstehen /34/ und Gefügeheterogenitäten (z.B.Poren) führen zu Veränderung der Spannungsverteilung und zu Spannungskonzentrationen im Bereich der Grenzfläche.

Die meist verwendete Methode zur experimentellen Spannungsbestimmung stützt sich ebenfalls auf den Bimaterial-Streifen /24,25,26,27/. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Partner bewirken bei Temperaturänderung ein Biegemoment, das den Streifen zu einem Kreisbogen verformt /23/. Der Krümmungsradius r ist indirekt proportional zu der thermischen Spannung, so daß Messungen von r Aussagen über diese Größe erlauben. Die Genauigkeit der Meßverfahren wird

mit etwa $\pm 10\%$ zwischen $7 < \sigma_{th}/(MN/m^2) < 40$ angegeben /24,25/.

Neben der Abhängigkeit der thermischen Spannungen von $\Delta\alpha$ wurde hauptsächlich die Auswirkung des Schichtdickenverhältnisses (h_K/h) (h_K : Keramik-Schichtdicke, h : Gesamtdicke des Verbunds) und der thermischen Vorgeschichte untersucht. Dorsch findet an einem Verbund mit einer NiCr-Legierung für die Spannung in der Keramik eine leichte Abnahme in der Grenzzone und eine starke Abnahme*) an der Oberfläche mit steigendem (h_K/h). Die Ergebnisse zeigen qualitative Übereinstimmung mit den aus (1) berechneten Verlauf /17/. Demgegenüber finden Tucillo und Nielsen /24/ bei Verwendung einer hochgoldhaltigen Legierung bei großen und kleinen (h_K/h) Druck, bei mittleren (h_K/h) Zugspannungen. Dieses rein elastisch nicht mehr erklärbare Verhalten wird in /24/ auf irreversible Verformungsvorgänge zurückgeführt. Als Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse können die verwendeten Legierungen (hochgoldhaltige Legierungen haben eine geringe Kriechfestigkeit /30/) und die bei /24/ etwa 10-fach höhere Abkühlgeschwindigkeit angeführt werden. Messungen von Dorsch /25/ zum Einfluß der thermischen Vorgeschichte zeigen eine Abnahme der thermischen Spannungen mit der Zahl der Brände, was qualitativ in Übereinstimmung mit der Zunahme der thermischen Dehnungen der Keramik und somit einer Annäherung an die des Metalls steht. Gilt nach dem ersten Brand $\alpha_K > \alpha_M$, so führt dieses Verhalten zur Steigerung der Zugspannungen in der Keramik. Im übrigen wird bei /31/ für andere Keramiksorten ein Abfall der thermischen Dehnung mit steigender Zahl der Brände gefunden, so daß die Auswirkung der thermischen Vorgeschichte für jeden keramischen Werkstoff experimentell zu untersuchen ist.

Aus obigen Ausführungen ist erkennbar, wie komplex sich die Problematik der thermischen Kompatibilität schon bei einfachen Modellsystemen für die Metallkeramik darstellt und welche Vielzahl von Einflüssen (T , T_g , $\dot{T}$, α , $\dot{\epsilon}_M$, η_K , thermische Vorgeschichte, Temperaturgradienten....) deren Größe und Verteilung bestimmen. Die theoretische Berechnung ist speziell durch die Berücksichtigung der Abkühlgeschwindigkeiten, der T -Abhängigkeiten von α und T_g und der irreversiblen Vorgänge im Übergangsbereich weiter fortgeschritten und liefert eine gute Grundlage, die Vorgänge bei der Entstehung der Spannungen besser zu verstehen und

*) (bei weiter steigendem h_K/h entstehen Zugspannungen in der Oberfläche /17/22/)

deren Größe abzuschätzen. Wegen Ermangelung der benötigten physikalischen Daten und der enormen Schwierigkeit, alle Einflußgrößen rechnerisch zu erfassen, erscheint jedoch eine experimentelle Bestimmung zum momentanen Zeitpunkt zuverlässiger. Die Untersuchungen zeigen ebenfalls die Wichtigkeit der Kontrolle und der sorgfältigen Ausführung der Brennprozesse für das Gelingen der metallkeramischen Arbeit auf.

Über die Auswirkung der thermischen Spannung auf das mechanische Verhalten des Verbunds konnten in der Literatur keine Arbeiten gefunden werden. Dieses Thema wird in der vorliegenden Arbeit in einem späteren Abschnitt behandelt.

2.1.2. Die Rolle der Haftoxidbildner bei der Haftentstehung zwischen Metall und Keramik

Allen gebräuchlichen Edelmetallaufbrennlegierungen werden in geringen Mengen unedle Bestandteile (sogenannte Haftoxidbildner, kurz HOB), vorwiegend Zinn (Sn) und Indium (In), beigegeben, die die Haftung von Metall und Keramik verbessern. Dies bestätigen mechanische Haftfestigkeitsuntersuchungen /35/, Zitate 6,7 in /36/. Mikroskopische und analytische Untersuchungen oxidierteter /36-40/ und verblendeter /36,41-44/ Legierungsproben zeigen, daß sich die HOB bei der Oxidation bzw. beim Aufbrennvorgang in der Oberflächenzone des Metalls anreichern und dort oxidiert werden. Wegen ihres kovalenten bzw. ionischen Bindungscharakters verbessern sie die Benetzung des Metallsubstrats durch die Keramik bei der Brenntemperatur und bewirken somit eine bessere Haftung bei Raumtemperatur. Als Mechanismen für die Entstehung der Bindung werden

- a) chemische Reaktionen (z.B. Sauerstoffbrückenbildung) zwischen den Haftoxiden und den Oxiden der Keramik /36,37,42,43/ und
- b) Interdiffusion der Haftoxide und der Keramik /43,44/ und damit verbundene Mischoxidbildung

diskutiert.

Neuere Untersuchungen an voroxidierten Proben zeigen /38-40/, daß die Oxidation der HOB in vielen Fällen im Innern der Legierung auf Korngrenzen und im Volumen stattfindet und eine äußere Oxidschicht nicht nachweisbar ist. Eine Verbindung der inneren Oxide mit der Oberfläche wird beobachtet. Dies ist im Einklang mit Mikrosondenuntersuchungen von Sperner /42/, der das Maximum der HOB-Anreicherung nicht in der Grenze Metall/Keramik, sondern etwa $2 - 3 \mu\text{m}$ unterhalb der Metalloberfläche findet, während die Edelmetallkonzentration an der Grenzfläche ein relatives Maximum aufweist. Die innere Oxidation ist mit einer Aufrauhung der Oberfläche verbunden. An der Oberfläche werden Bereiche reinen Edelmetalls gefunden. Die Resultate von Ohno et al. /38-40/ zeigen, daß das Ergebnis der Oxidationsglühung sowohl von den verwendeten Unedelmetallen als auch von der Konzentration der einzelnen Edelmetallbestandteile abhängig ist. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Ohno et al. erscheint es unwahrscheinlich, daß die Haftung von Metall und Keramik alleine durch chemische bzw. physikochemische Reaktionen der Haftoxide mit keramischen Bestandteilen erreicht wird, da diese bei Legierungen mit ausschließlich innerer Oxidation nur an den Verbindungsstellen der inneren Oxide mit der Oberfläche stattfinden können. Die mikrorauhe Oberfläche läßt einen zusätzlichen Haftungsbeitrag durch mechanische Verzahnung als möglich erscheinen. Als allgemein gesichert gilt, daß die Zugabe von HOB die Festigkeit der Grenzzone zwischen Metall und Keramik gegenüber einer reinen Edelmetall-Legierung erhöht. Die experimentellen Ergebnisse geben Hinweise, daß zwischen den Haftoxiden des Metalls und den Oxiden der Keramik chemische bzw. physikochemische Reaktionen stattfinden. Eine Beteiligung anderer Mechanismen (mechanische Verzahnung, van-der-Waals-Bindung) ist jedoch nicht auszuschließen. Es kann festgestellt werden, daß die Vorgänge der Haftentstehung bei der "Metallkeramik" auch heute noch nicht verstanden sind.

In der Literatur konnten keine Angaben über die Auswirkung der einzelnen Haftelemente bzw. der Anreicherung der Haftoxide in der Grenzzone auf die Haftfestigkeit gefunden werden.

2.1.3. Mechanische Prüfverfahren zur Bestimmung der Haftfestigkeit

Seit dem praktischen Einsatz der "Metallkeramik" in der Zahnmedizin wurde eine Vielzahl von mechanischen Prüfverfahren zur Ermittlung der Scherfestigkeit der Verbindungszone (analog der Scherfestigkeit von Klebeverbindungen) entwickelt. Anusavice et al./45/ berechnete mit der FEM (Finite-Element-Analyse) für die elf gebräuchlichsten Prüfverfahren die Spannungsverteilung und kam zu folgendem Ergebnis:

- a) bei allen Prüfverfahren sind Spannungskonzentrationen unterschiedlicher, aber stets erheblicher Größe vorhanden, die zu einer Unterschätzung der Festigkeit des Verbunds führen.
- b) In keinem der Tests liegt eine reine Scherbeanspruchung vor. Lediglich bei drei von elf Verfahren ist das Verhältnis von Normal-zu Scherspannung kleiner als eins. Obwohl bei einem Verhältnis größer eins (Variationen von eins bis vier wurden gefunden) die Normalspannung dominiert und Ursache des Bruchs ist, wird aus experimentellen Lastwerten häufig eine "Scherfestigkeit" berechnet. Die Spannungsverteilung, die zusätzlich geometrieabhängig ist /46/, ist dafür verantwortlich, daß der Bruch häufig nicht in der Verbindungszone, sondern in der Keramik stattfindet.
- c) Wegen a) und b) sind die ermittelten Bruchspannungen (so weit überhaupt eine brauchbare analytische Lösung vorliegt /46,47/) nicht vergleichbar. Dies bestätigen Messungen mit unterschiedlichen Verfahren an gleich hergestellten Proben /48,49/. Festigkeitswerte, die den Verbund eindeutig charakterisieren können von solchen Tests nicht erwartet werden. Da der Bruchmodus meist unbekannt ist, erscheint es besonders schwierig, Aussagen über den Einfluß innerer Spannungen auf die Festigkeit zu machen /46/.

Trotz der oben genannten Mängel der bisher verwendeten Prüfverfahren ist ihnen wegen ihrer einfachen Durchführung für die Qualitätssicherung eine wichtige Rolle zuzuweisen.

Bemerkenswert ist, daß fast alle Prüfverfahren die Ermittlung der Scherfestigkeit zum Ziel haben, obwohl bekannt ist, daß sich die Verbundzone Metall/Keramik spröde verhält und somit analog keramischen Werkstoffen am empfindlichsten auf Zugspannungen reagiert. De Hoff et al./46/ gibt an, daß selbst bei einem Versuch zur Bestimmung der Scherfestigkeit die gleichzeitig entstehende Normalspannung senkrecht zur Ebene der Verbindungszone die bruchauslösende Größe im Grenzflächenbereich ist.

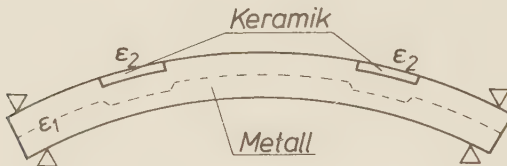


Abb.2: Probengeometrie bei /32,34/

Das einzige, dem Autor bekannte Prüfverfahren zur Bestimmung der Festigkeit der Grenzzone gegenüber Zugspannungen wurde von Tesk et al./50/ entwickelt. Auf der Zugseite eines Biegestäbchens wird in dafür vorgesehenen Aussparungen Keramik eingesintert (Abb.2), so daß sowohl die Keramik als auch die Grenzfläche senkrecht zur neutralen Faser bei Wirkung eines Biegemoments unter maximaler Zugspannung stehen. Hierzu sind zwei Bemerkungen zu machen.

- Ein stetiger Verlauf der Dehnung über die Grenze Metall/keramik führt wegen $\sigma_i = E_i \epsilon$ ($i = K$ (Keramik), $i = M$ (Metall)) und $E_M \neq E_K$ zu einer Unstetigkeit der Zugspannung σ ; gleichzeitig entstehen in der Grenzfläche Schubspannungen. Der Spannungszustand in der Grenzzone ist entgegen /50/ keine reine Zugbeanspruchung.

Die Bruchspannung σ_B eines spröden Werkstoffs bei Mode I- Belastung wird gemäß $\sigma_B = K_{IC} / (\sqrt{a} \cdot Y)$ von der intrinsischen Festigkeit K_{IC} (Bruchzähigkeit und der Fehlergröße a bestimmt. Bei gleicher Fehlerverteilung ist die Wahrscheinlichkeit, daß der größte Fehler in der Grenzzone liegt,

deutlich kleiner als für die Keramik, da das geprüfte Volumen der Keramik deutlich größer ist. Folglich kann aus häufigeren Bruchereignissen in der Keramik /51/ nicht unmittelbar auf eine gegenüber der Keramik erhöhte Festigkeit der Grenzzone geschlossen werden.

Im Gegensatz zu anderen Keramik-Metall-Verbindungen /5,8-11/ wurden die Methoden der Linear-Elastischen Bruchmechanik (LEBM), die eine werkstoff-spezifische Charakterisierung der Festigkeit erlauben, zur Charakterisierung der Haftfestigkeit der "Metallkeramik" kaum eingesetzt. Ein Vorteil der LEBM kann darin gesehen werden, daß sich bruchauslösende Fehler (z.B. künstlich eingebrachter Kerb, Anriß) definierter Größe in der Grenzzone befindet und somit deren Festigkeit geprüft wird. Außerdem sind die Streuungen gegenüber herkömmlichen Meßverfahren geringer. Der Versuch von Rasmussen /52/, die Haftfestigkeit zwischen einer Goldlegierung und einer Dentalkeramik in einem Experiment mit kontrollierter Rißausbreitung zu bestimmen, schlug fehl. Wahrscheinlich auf Grund experimenteller Unzulänglichkeiten (genaue Angaben über die Versuchsdurchführung und Geometrie fehlen) brachen die Proben unkontrolliert. Die trotzdem ermittelten Werte der "spezifischen Grenzflächenbrucharbeit" lagen mit $20 - 50 \text{ J/m}^2$ im Bereich von Al_2O_3 und damit deutlich zu hoch.

In einer dieser Arbeit vorangehenden Untersuchung /20,21/ wurde mit der von Kleinlein /12/ beschriebenen Methodik der kontrollierten Rißausbreitung bei Vierpunktbiegung der mittlere Rißwiderstand $\bar{R}$ *) der Grenzzone von "Metallkeramik"-Proben bestimmt. Die Werte von $\bar{R}$ (bei Kombinationen ohne goldreiche Zwischenschicht) lagen mit $\bar{R} < 14 \text{ J/m}^2$ im Bereich der Festigkeit von Glas und deutlich niedriger als bei /52/. Nachteile der $\bar{R}$ - Bestimmung gegenüber einer bruchmechanischen Auswertung des kontrollierten Bruchversuches sind:

- $\bar{R}$ ist abhängig von den Versuchsbedingungen, wie Anfangsrißlänge a_0 , Prüfgeschwindigkeit v_T , Rißverlängerung Δa , etc. und somit kein Werkstoffkennwert im bruchmechanischen Sinn.

*) $\bar{R} = 2\gamma_F = U_B/A_F$: spezifische Brucharbeit, U_B : gesamte Brucharbeit zur Erzeugung der Bruchfläche A_F

- $\bar{R}$ ist eine integrale Größe, die einen Mittelwert über die gesamte Rißausbreitung darstellt, was die Zuordnung von Bruchflächengefüge und Festigkeit erschwert.
- Das Rißausbreitungsverhalten (z.B. Abhängigkeit des Rißwiderstandes $\bar{R}$ von der Rißgeschwindigkeit $\dot{a}$) kann nicht ermittelt werden.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, die Voraussetzungen zur bruchmechanischen Auswertung des kontrollierten 4-Punkt-Biegeversuches an Verbundproben zu schaffen.

2.2. Bruchmechanik

Dieser Abschnitt hat keine geschlossene Darstellung der Bruchmechanik zum Ziel, da dies zum einen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, zum anderen an anderen Stellen bereits ausführlich geschehen ist /z.B. 53,54/. Das Hauptaugenmerk soll zunächst der Berechnung der angebotenen mechanischen Energie bzw. der Spannungsverteilung an der Rißspitze bei rein elastischem Verhalten gelten, die bei Erreichen eines kritischen Wertes (Rißwiderstand R bzw. Bruchzähigkeit K_{IC}) zum Beginn der Rißausbreitung führen. Die aus der Literatur bekannten Rißausbreitungsverhalten werden in einem weiteren Abschnitt kurz vorgestellt. Da die Lebensdauervorhersage nicht das Ziel dieser Arbeit ist, wird bei eingehendem Interesse auf die Darstellungen z.B. bei /12,55/ verwiesen.

2.2.1. LEBM an makroskopisch*) homogenen isotropen Proben

Die bruchmechanische Methodik verwendet zur Beschreibung eines unter Last stehenden, elastischen und rißbehafteten Körpers zwei Konzepte:

- a) Konzept des Spannungsintensitätsfaktors, basierend auf Berechnungen des Spannungsfeldes um die Rißspitze.
- b) Konzept der Energiefreisetzungsrate oder Rißausbreitungskraft, bei dem die im System gespeicherte Energie betrachtet wird.

*) Unter makroskopisch homogen werden neben Glas auch polykristalline Werkstoffe verstanden, die bezüglich der Rißfrontlänge eine geringe Korngröße besitzen.

zu a): Die Spannungsverteilung in der Umgebung der Rißspitze in einem unendlich ausgedehnten, elastischen und isotropen Körper bei Mode-I-Belastung (Abb.3) läßt sich beschreiben zu /54,56/:

$$\sigma_r = (K_I / \sqrt{2\pi r}) \cdot \cos(\theta/2) \cdot \{1 + \sin^2(\theta/2)\}$$

$$\sigma_\theta = (K_I / \sqrt{2\pi r}) \cdot \cos(\theta/2) \cdot \{1 - \sin^2(\theta/2)\}$$

$$\tau_{r\theta} = (K_I / \sqrt{2\pi r}) \cdot \sin(\theta/2) \cdot \cos(\theta/2) \quad (3)$$

(ebener Spannungszustand, ESZ)

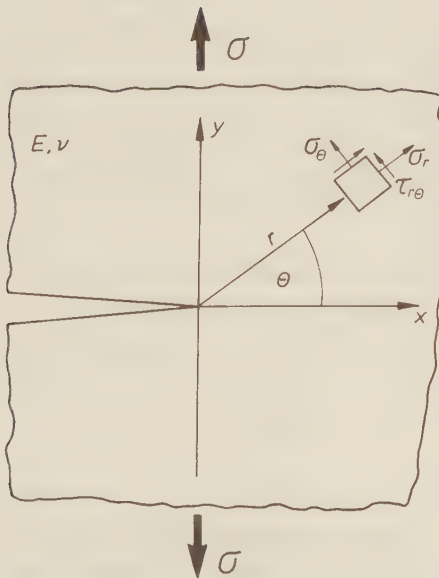


Abb.3: halbunendlicher, Mode-I-belasteter Riß in homogener Platte

K_I ist der Spannungsintensitätsfaktor für Mode-I-Beanspruchung. Er beschreibt die Intensität des Spannungsfeldes am Riß und ist mit der äußeren Spannung σ entsprechend

$$K_I = \sigma \sqrt{a\pi} \quad (4)$$

verknüpft, wobei a die Rißlänge ist. Für endliche Probenabmessungen gilt

$$K_I = \sigma \sqrt{a} \cdot Y(a/W) \quad (4a)$$

$Y(a/W)$ ist eine Korrekturfunktion, die bei einer bestimmten Probengeometrie nur von der relativen Rißlänge $x = a/W$ (W : Probenhöhe) abhängt. Rißausbreitung findet bei spröden Werkstoffen senkrecht zur maximalen Hauptzugspannungsrichtung σ_{θ}^* in einer Ebene mit $\theta = \text{const}$ statt, wenn diese einen kritischen Wert erreicht /54/. Im Fall der Mode-I-Belastung ist $\sigma_{\theta}^* = \sigma_{\theta}$ ($\theta=0$). Die kritische Spannung $\sigma_{\theta c}^*$ ist proportional zum kritischen Spannungsintensitätsfaktor oder Bruchzähigkeit K_{Ic} , der die intrinsischen Festigkeitseigenschaften des untersuchten Werkstoffs beschreibt (siehe 2.2.4.). Der Vorteil dieses Konzepts liegt in der Einfachheit der experimentellen Ermittlung von K_{Ic} aus (4a). Für komplexe Belastungsfälle ("mixed-mode", d.h. Überlagerung von Mode I, II, III) darf Gleichung (4a) nicht mehr angewendet werden, da die Intensität des Spannungsfeldes und folglich σ_{θ}^* nicht alleine durch K_I beschrieben wird /54/.

zu b): Die Definition der Energiefreisetzungsrate G lautet /54/:

$$G = - \frac{1}{B} \frac{d(U_{el} - U_A)}{da} \quad (5)$$

U_{el} ist die in der Probe gespeicherte elastische Energie, U_A ist die an der Probe verrichtete äußere Arbeit, B die Probenbreite. Ist G so groß, daß das Griffithgleichgewicht

$$G = R \quad (6)$$

erfüllt ist, so findet Rißausbreitung statt. Dabei wird mechanische Energie $d(U_{el} - U_A)$ zur Schaffung der Bruchfläche $B \cdot da$ verwendet. Der Rißwiderstand R beinhaltet alle energieabsorbierenden Vorgänge /58/

(z.B. Oberflächenenergie, plastische Verformbarkeit, Schallenergie etc.) bei der Rißverlängerung da.

Im rein elastischen Fall kann G für eine mit der Last P beaufschlagte Probe zu

$$G = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad (7)$$

berechnet werden, wobei

$$C = s/P \quad (8)$$

die elastische Nachgiebigkeit der Probe ist, s ist die Verschiebung der Lastangriffspunkte unter der Wirkung von P.

Bemerkenswert ist, daß im Vergleich zu a) keine Einschränkungen bezüglich des Belastungsmodus und der Probengeometrie gemacht werden. Zur Bestimmung von G ist neben P die Größe dC/da für die Rißlänge a zu ermitteln, wozu in der Regel die elastischen Konstanten benötigt werden (siehe 3.). Aus der Irwin-Gleichung

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \quad (9)$$

ist ersichtlich, daß G_I und K_I und somit auch R und K_{IC} äquivalente Größen sind. (Für EDZ ist (9) mit $1-\nu^2$) zu multiplizieren). Gl. (9) wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß die Rißausbreitung in der Ebene des vorhandenen Risses verläuft, d.h. es wurde $\sigma_\theta(G) = 0$ verwendet /54/. G_I besitzt analog σ_θ eine Richtungsabhängigkeit an der Rißspitze, deren Maximum G_I bei der Mode-I-Belastung bei $\theta = 0$ liegt /62/.

Für eine "mixed-mode"-Beanspruchung wird in der Literatur häufig der Zusammenhang zwischen G und dem Spannungsintensitätsfaktor (hier nur K_I und K_{II}) durch eine erweiterte Irwin-Gleichung angegeben:

$$G = \frac{K_I^2}{E} + \frac{K_{II}^2}{E} \quad (9a)$$

wobei die gleichen Voraussetzungen wie bei (9) gelten. Bei "mixed-mode"-Bruch wird jedoch ein aus der Ebene des vorhandenen Risses abweichender Rißverlauf gefunden. Diesem Sachverhalt werden eine Reihe

elastizitätstheoretischer Arbeiten gewidmet /60-64/. Unter Verwendung verschiedener Riausbreitungskriterien*) finden alle Autoren in qualitativer Übereinstimmung einen von der vorliegenden Riebene abweichenden Verlauf, da sowohl Hauptzugspannung als auch die Energiefreisetzungsrate für $\theta \neq 0$ ein Maximum besitzen. Folglich führt die Verwendung von (9a) zu einer Unterschätzung von G. Hussain et al./62/ berechneten die Energiefreisetzungsrate, in dem sie zunächst eine elastische Lösung für einen Hauptri und einen um θ abweichenden Nebenri der Länge a' suchten und dann für $a' \rightarrow 0$ $G(\theta)$ ermittelten. Zur Diskussion der Auswirkung einer "mixed-mode"-Belastung soll stellvertretend deren Ergebnis verwendet werden:

$$G(\theta) = \frac{4}{E} \left(\frac{1}{3 + \cos^2 \theta} \right)^2 \left(\frac{1 - \theta/\pi}{1 + \theta/\pi} \right)^{\theta\pi} \{ (1 + 3 \cos^2 \theta) K_I^2 + 8 \sin \theta \cos \theta K_I K_{II} + (9 - 5 \cos^2 \theta) K_{II}^2 \} \quad (10)$$

(E: Elastizitätsmodul)

Für $\theta = 0$ geht (10) in (9a) ber. Abb.4 zeigt den Verlauf der Energiefreisetzungsrate $G(\theta)$, normiert auf $G(\theta = 0)$, für verschiedene $k = (K_{II}/K_I)$. Mit zunehmendem k verschiebt sich das Maximum von $G(\theta)$ zu größeren Winkeln, was entsprechend dem Kriterium der maximalen Energiefreisetzungsrate zum Ausweichen des Risses aus der Ebene $\theta = 0$ führt. Die Rißausbreitung beginnt (isotrope Eigenschaften vorausgesetzt), wenn $G_{\max}(\theta, k) \geq R$ gilt, folglich früher als es mit Gl.(9a) zu erwarten wäre. Mit zunehmendem k tritt eine stärkere Überhöhung von $G(\theta)$ gegenüber $G(\theta=0)$ auf, während gleichzeitig $G(\theta=0)$ ansteigt (Abb.4b). Für $K_{II} < 0$ ist der Verlauf von $G(\theta)$ für $K_{II} > 0$ an der Achse $\theta = 0$ zu spiegeln.

*) Richtung der Rißausbreitung wird bestimmt durch:

- Richtung maximaler Zugspannung /60,61/
- Richtung maximaler Energiefreisetzungsrate /61,62,64/
- Richtung kritischer Verformungsenergiegedichte /63/

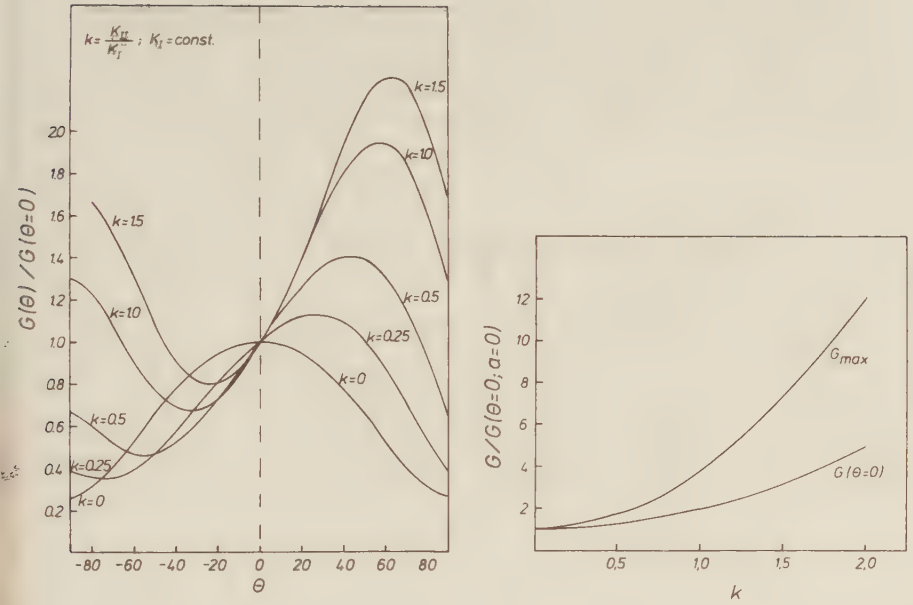


Abb.4: Verlauf der lokalen Energiefreisetzungsrate
für verschiedene $k = K_{II}/K_I$

2.2.2. LEBM eines Grenzflächenrisses

Im Gegensatz zur Bruchmechanik an homogenen Werkstoffen existieren nur wenige experimentelle Untersuchungen über die Ausbreitung eines Risses in der Grenzfläche zweier verbundener Werkstoffe. Demhingegen sind diesem Problem eine Vielzahl elastizitätstheoretischer Arbeiten gewidmet, deren wesentliche Ergebnisse kurz dargestellt und die für die praktische Anwendung entstehende Schwierigkeiten aufgezeigt werden.

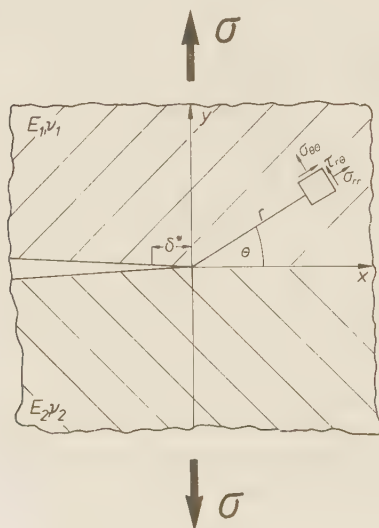


Abb.5: Halbunendlicher RiB unter Mode-I-Belastung in der Grenzfläche zweier verbundener unendlicher Halbräume

Williams /65/ berechnete als erster die Spannungsverteilung vor einem halbunendlichen RiB zwischen zwei unendlichen Halbräumen unterschiedlicher thermomechanischer Eigenschaften, die entlang $x > 0, y = 0$ (Abb.5) ohne innere Spannungen ideal verbunden sind. Als Randbedingung werden spannungsfreie RiBufer (analog homogenem Fall) und Stetigkeit der Spannungen und Dehnungen über die Grenzfläche angenommen. Mit den gleichen Randbedingungen, jedoch teilweise anderen RiBgeometrien, führten

weitere Autoren /66-69/ die Berechnungen des Spannungsfeldes mit unterschiedlichen mathematischen Lösungsmethoden durch. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt darstellen:

- a) Die Spannungen besitzen analog dem homogenen Fall für $r \rightarrow 0$ eine Singularität entsprechend

$$\sigma_{ij} \propto r^{-1/2} \quad (11)$$

(i, j = x, y bzw. θ , r)

- b) Die Spannungen beginnen bei Annäherung an die Rißspitze zu oszillieren

$$\sigma_{ij} \propto r^{-1/2} \cdot \begin{pmatrix} \cos \\ \sin \end{pmatrix} (\lambda \log(r/a)) \quad (12)$$

λ ist die "Bimaterialkonstante" und beschreibt den Unterschied der elastischen Eigenschaften der beiden Werkstoffe, a ist die Rißlänge im Falle endlicher Rißgeometrie.

$$\lambda = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \cdot \log \left\{ \left(\frac{\omega_1/\mu_1 + 1/\mu_2}{\omega_2/\mu_2 + 1/\mu_1} \right) \right\} \quad (13)$$

$$\omega_i = (3 - 4\nu_i); \text{ EDZ}; \quad \omega_i = (3 - \nu_i)/(1 + \nu_i); \text{ ESZ};$$

(i = 1; 2)

μ_i ist der Schubmodul von Werkstoff 1 bzw. 2.

Für $\lambda \rightarrow 0$ (homogener Fall) treten keine Oszillationen auf.

- c) Das Spannungsfeld kann auch bei Mode-I-Belastung nicht alleine durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I^* beschrieben werden, sobald $\lambda \neq 0$ gilt /66,67,69-73/. Die Bedeutung und Anwendbarkeit des K-Konzepts (2.2.1.) muß somit überdacht werden.

Auf die Punkte b) und c) soll im folgenden noch etwas genauer eingegangen werden, wobei auch Lösungsvorschläge weiterer Autoren diskutiert werden.

*) Dies bedeutet, daß die maximale Hauptzugspannungsrichtung nicht mehr bei $\theta = 0$ vorliegt, da dort (wegen K_{II}) ebenfalls Schubspannungen vorliegen.

zu b): Die Oszillationen der Spannungen und Dehnungen an der Rißspitze bewirken eine Durchdringung der beiden Rißufer /68/. Dies ist physikalisch nicht sinnvoll, so daß die mathematische Beschreibung des Spannungsfeldes zunächst zweifelhaft erscheint. Abschätzungen /66-68/ zeigen jedoch, daß die Oszillationen nur in einem Abstand $\delta^* = r$ vor der Rißspitze stattfinden ($\delta^*/a \approx 10^{-4}$ für maximales λ /68/), der außerhalb des Gültigkeitsbereiches der linearen Elastizitätstheorie liegt. Eine experimentelle Unterstützung erfährt diese Anschauung von Wu et al. /71/, die für $\delta^*/a \approx 10^{-4}$ eine gute Übereinstimmung der Richtung der berechneten maximalen Hauptzugspannungsrichtung und dem beobachteten Rißverlauf für verschiedene λ finden. Modelle des Grenzflächenrisses, die zu keiner Oszillation führen, wurden von Comninou /74,75/ und Atkinson /77/ vorgeschlagen. Comninou /74,75/ erhält unter der Voraussetzung eines teilweise geschlossenen Risses, dessen Ufer nicht spannungsfrei sind ("contact model"), eine endliche Normalspannung und eine singuläre Scherspannung vor der Rißspitze, so daß der Rißfortschritt unter Mode-II stattfindet. Die Größe des unter Druckspannungen stehenden geschlossenen Teils der Rißspitze entspricht für maximale λ etwa dem Bereich, in dem bei /65-69/ die Spannung oszilliert. Unklar erscheint bei diesem Modell, das nur für Unterschiede der Werkstoffeigenschaften numerisch behandelt wurde, der abrupte Übergang vom Normalspannungsbruch ($\lambda = 0$) zum Scherbruch ($\lambda \neq 0$). Atkinson's Vorschlag /77/ führt zu einem Riß, der zwar unter Spannung steht, der jedoch ebenfalls an der Rißspitze geschlossen ist. Alle bisher erwähnten Berechnungen der Spannungsfelder unterscheiden sich in Ihrem Ergebnis wesentlich nur in unmittelbarer Umgebung der Rißspitze ($\delta^*/a < 10^{-4}$), während das globale Spannungsfeld übereinstimmt /74/. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die aus den drei Lösungen berechnete Energiefreisetzungsrates G gleich ist /77/. Offensichtlich sind alle Spannungsverteilungen gleich gute mathematische Näherungen des tatsächlichen Spannungszustandes an der Rißspitze.

Der Vollständigkeit wegen seien noch zwei weitere Berechnungen angegeben. Sinclair /78/ erreichte durch die Einführung eines endlichen Rißöffnungswinkels und unter der Voraussetzung $\sigma \propto r^{-1/2}$ ebenfalls die Unterdrückung der Oszillation. Dieses Modell liefert jedoch nur für kleine λ vernünftige Ergebnisse. Abgehend von der idealen Grenzfläche (Sprung der elastischen Eigenschaften) errechnete Atkinson /76/ für einen kontinuierlichen Übergang die Spannungsverteilung um einen Riß in dieser Zone. Auch dieses Spannungsfeld zeigt eine Singularität entsprechend (11).

Es weist jedoch keine Oszillationen bzw. geschlossene Rißspitze auf. Dieses Modell erscheint speziell dann realistisch zu sein, wenn sich bei der Herstellung des realen Verbunds Reaktionszonen zwischen den Partnern ausbilden.

zu c): Die theoretischen Berechnungen zeigen übereinstimmend, daß eine eindeutige Zuordnung von K_I zur Normalspannungsbelastung und von K_{II} zur Scherbeanspruchung analog dem homogenen Fall nicht mehr gegeben ist. Bei reiner Mode-I- (bzw. Mode-II-) Belastung können bei $\lambda \neq 0$ nur K_I und K_{II} (ESZ) gemeinsam den Spannungszustand an der Rißspitze beschreiben. Zusätzlich sind die Spannungsintensitäten K_I und K_{II} von einem Längenparameter abhängig /67,70,71/. Konsequenzen für die bruchmechanische Beschreibung der intrinsischen Festigkeit von Grenzflächen sind:

- i) Das K-Konzept in der beschriebenen Form (2.2.1) kann nicht mehr angewendet werden, da der kritische Spannungszustand nicht alleine durch K_{IC} beschrieben wird. Eine neue kritische Größe $f_c = f(K_I, K_{II})$ müßte eingeführt werden, wenn das K-Konzept beibehalten werden soll /67/.
- ii) Die Spannungsintensitäten sind von einem Längenparameter abhängig /67,70/ und können folglich die intrinsische Festigkeit der Grenzfläche nicht charakterisieren.
- iii) Die Mixed-Mode-Belastung führt bei gleicher Festigkeit von Grenzfläche und homogenem Werkstoff zum Ausweichen des Risses aus der Grenzfläche.

Wu et al./71/ bestätigen durch experimentelle Untersuchungen am Epoxy-Stahl und Epoxy - Epoxy Verbundwerkstoffen, daß K_{IC} nicht zur Beschreibung der Festigkeit geeignet ist. Sie finden große, unsystematische Streuungen für unterschiedliche Rißlängen. Lediglich für $\lambda \rightarrow 0$ (d.h. Annäherung an den homogenen Fall) liefert das K_{IC} -Konzept brauchbare Ergebnisse. Gleiches wird auch von Diem /10/ gefunden.

Berechnet nach:	/66/,67/,73/	/69/	/78/	/74/
$\frac{K_{II}}{K_I}$	0,0314 (2a=1)	0,04	0,684	-8,8

Tab.1: Verhältnis der Spannungsintensitäten an der Grenzfläche bei reiner Mode-I-Beanspruchung für $\lambda = 0,0157$. Aus den Daten des in dieser Arbeit verwendeten Verbunds nach (13) berechnet.

Das aus den verschiedenen theoretischen Berechnungen des Spannungsfeldes erhaltene Verhältnis K_{II}/K_I schwankt (Tab.1). Während K_{II}/K_I aus den Lösungen mit oszillierendem Spannungscharakter und einer FEM-Berechnung von Lin und War /69/ gut übereinstimmen, differieren die Werte von Sinclair /78/ und Comninou /74/ stark. Der hohe Wert von Comninou ist auf die Singularität der Scherspannungen und die endlichen Normalspannungen vor der Rißspitze in diesem Modell zurückzuführen. Die dominierende K_{II} -Belastung sollte auch dann zum Ausweichen des Risses aus der Grenzfläche führen, wenn größere Unterschiede der Grenzflächenfestigkeit und der Festigkeit der angrenzenden Werkstoffe vorliegen (vgl.2.2.1.). Dies wird jedoch nicht beobachtet /20,72/. Sowohl die Ergebnisse von Wu /71/ als auch von Diem /10/ lassen dieses Verhältnis für solch kleine λ unrealistisch erscheinen, da gerade dort das K_I -Konzept noch brauchbare Lösungen liefert. Die Messungen von Wu lassen sich gut durch die Rechnungen von /66-69/ verstehen.

Sawyer und Anderson /70/ definieren, ausgehend von der Beziehung zu K_I und K_{II} bei /67/, einen Grenzflächen-Spannungsintensitätsfaktor K_j zu

$$\begin{aligned}
 K_j &= \text{Amp} (\sigma_\theta \cdot \sqrt{2\pi r}) = \\
 &= \text{Amp} (\tau_\theta \cdot \sqrt{2\pi r}) = \\
 &= \pm \cosh(\lambda_j \pi) \cdot \sqrt{K_I^2 + K_{II}^2}
 \end{aligned} \tag{14}$$

wobei λ_j ein bei /70/ definierter materialabhängiger Parameter ist. K_I beschreibt analog K_I bzw. K_{II} im homogenen Fall die Intensität des Spannungsfeldes, wobei wegen dessen oszillierender Eigenschaften bei $\delta^* < r$ für $r \rightarrow 0$ der Grenzwert der Amplitude der Schwingungen ermittelt wurde. K_I ist längenunabhängig! K_j hat für eine endliche Bimaterialplatte

mit einem Riß in der Grenzfläche bei Mode-I-Belastung einen ähnlichen Verlauf mit der relativen Rißlänge wie K_I im homogenen Fall. Es konnte jedoch in der Literatur keine Untersuchung gefunden werden, die den experimentellen Nachweis erbrachte, daß ein kritischer Grenzflächen-Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} als charakteristische Kenngröße der Festigkeit der Grenzfläche verwendet werden kann.

Die Anwendung des K-Konzeptes auf einem Grenzflächenriß ist also aus folgenden Gründen problematisch:

- Eine allgemein gültige, anerkannte Lösung des Spannungsfeldes um den Grenzflächenriß gibt es nicht, wenngleich qualitative Übereinstimmungen vorliegen. Dementsprechend ist auch das Verhältnis K_{II}/K_I bei gegebener Belastung nicht exakt errechenbar.
- Eine geeignete Funktion $f_c = f(K_I, K_{II})$ zur Beschreibung der intrinsischen Festigkeit im Sinne des K-Konzeptes wurde bisher nicht gefunden. Lediglich für sehr kleine λ erscheinen das homogene K_{IC} -Konzept bzw. die Berechnung eines effektiven Spannungsintensitätsfaktors aus der experimentell bestimmten Energiefreisetzungsrate /72/ als gute Näherung.

In Abschnitt 2.2.1. wurde bereits auf die Vorteile des Energiekonzeptes (6) gegenüber dem K-Konzept bei komplexen Belastungsfällen hingewiesen, weshalb die Anwendung auf den Grenzflächenriß geeignet erscheint. Insbesondere ist zu bemerken, daß die Energiefreisetzungsrate im Gegensatz zum Spannungsfeld, aus dem sie berechnet wird, keinen oszillierenden Charakter aufweist. Mulville /79,80/ berechnete aus einem oszillierenden Spannungsfeld G als Funktion der Dehnungen an der Grenzfläche einer Verbundanordnung, bei der ein Partner als ideal steif angesehen wird (d.h. $E_1 \gg E_2$). Die experimentelle Überprüfung an einem Epoxy-Aluminium Verbund ($E_1/E_2 \approx 20$) ergab einen konstanten Rißwiderstand bei allen Rißlängen, so daß die Bedingung (6), $G = R$, als geeignete kritische Bedingung für den Rißfortschritt an der Grenzfläche erscheint /83/. Saxena /72/ ermittelte an einer Epoxy-Aluminium Verbindung die Energiefreisetzungsrate der Grenzfläche mit einer CT-(Compact Tension) und einer CCT (Centre-Cracked-Tension)-Probe. Er verwendete dazu Gl.(7). Durch eine Nachgiebigkeitskalibration ermittelte er (dC/da) für die Verbund-

proben. Auch er konnte eine gute Übereinstimmung von R^*) bei verschiedenen Rißlängen feststellen.

Der große Vorteil der Verwendung von (7) ist, daß man ohne Kenntnis der Spannungsverhältnisse am Riß den Rißwiderstand der Grenzfläche ermitteln kann. Der wesentliche Nachteil ist jedoch, daß man auf der Basis dieser Gleichung die Vorgänge an der Rißspitze (z.B. Änderung der Rißausbreitungsrichtung) nicht verstehen kann. Deshalb müssen, zumindest zur qualitativen Diskussion, die Spannungsfelder um den Riß mit zur Beurteilung des Rißausbreitungsverhaltens herangezogen werden.

2.2.3. Thermische Spannungen an der Grenzfläche eines Schichtverbunds

In Abschnitt 2.2.2. wurden Verbundwerkstoffe mit idealen Grenzflächen ohne innere Spannungen behandelt. Reale Verbundwerkstoffe, hier speziell aus Metall und Keramik, werden in der Regel bei hohen Temperaturen hergestellt. Während der Abkühlung auf Raumtemperatur entstehen wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Spannungen, die an der Grenzfläche maximal werden (2.2.1.). Abb.6 zeigt schematisch die Spannungsverteilung für einen Bimaterialstreifen der Höhe h und der Länge W , wie sie von Timoshenko/23/ berechnet wurde. Im Inneren des rißfreien Körpers (durchgezogene Linie) entsteht bei Temperaturänderung (ausgehend vom spannungsfreien Zustand) eine Normalspannung. Hess /82/ bezog die Berechnung des Spannungszustandes an den Enden des Bimaterialstreifens bei seiner Analyse mit ein und bestätigte den von /23/ qualitativ angegebenen Abfall von σ im Bereich $x < h$ auf Null für $(W/B) > 2$. Für $(W/B) < 2$ erreicht σ nie einen konstanten Wert bzw. τ nie Null. Zusätzlich sind Normalspannungen senkrecht zur Grenzfläche vorhanden, deren Verlauf für $x \rightarrow 0$ auf Grund der begrenzten Genauigkeit des verwendeten Rechenverfahrens nicht exakt angegeben werden konnte. Für $(E_1/E_2) = 1$ und $(h_1/h_2) = 1$ verschwinden diese Spannungen.***) Befindet sich in der Grenze zwischen den beiden Werkstoffen ein Riß der Länge a , so verschwinden für $x < a$ wegen der nicht mehr vorhandenen Bindung die Spannungen. Die maximale Schubspannung wirkt an der Rißspitze. Bei Rißfortschritt schiebt sich das Spannungsprofil (gestrichelt) durch die Probe.

*) Saxena rechnete G mit $G = (K_I^2 + K_{II}^2) / (2E_1E_2)/(E_1+E_2)$ /81/ in einen effektiven Spannungsintensitätsfaktor um: $K_{eff} = \sqrt{K_I^2 + K_{II}^2}$.

Diese Darstellung ist nur bei der Rißausbreitung in der Grenzfläche ($\theta = 0$) verwendbar.

**) entspricht etwa dem Fall der hier verwendeten Werkstoffe.

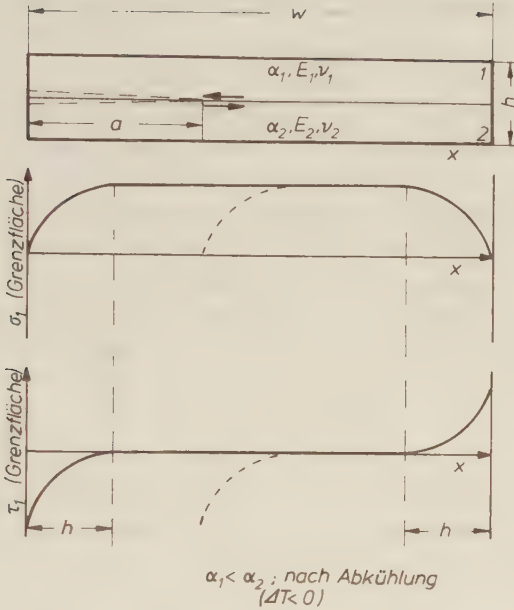


Abb.6: Spannungen in einem Bimaterialstreifen nach /23/. Die Biegung des Streifens zu einem Kreisbogen ist hier nicht gezeichnet.

Erdogan /83/ berechnete in einer elastizitätstheoretischen Studie die Spannungskomponenten vor einem Grenzflächenriß für $\theta = 0$, der nur durch die oben angeführten thermischen Spannungen belastet wird. Neben der Singularität der Spannungen bei Annäherung an die Rißspitze fand er sowohl Schub- als auch Normalspannungen, wobei jedoch die Mode II-Belastung dominiert. Eine Berechnung der Spannungsintensitäten konnte in der Literatur für diesen Belastungsfall nicht gefunden werden. Aus der Spannungsberechnung für $\theta = 0$ läßt sich jedoch entnehmen, daß die Intensität des Spannungsfeldes proportional der thermischen Spannung und somit proportional der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Temperaturänderung ist.

2.2.3.1. Überlegungen zur Energiefreisetzungsrate bei thermischen Spannungen im Schichtverbund

Im folgenden werden Auswirkungen der inneren Spannungen auf die Rißausbreitung bei äußerer Mode-I-Belastung diskutiert. Vereinfachend sollen dazu die durch die Anisotropie der elastischen Eigenschaften hervorgerufenen K_{II} (K_I) - Faktoren bei äußerer Mode-I (Mode-II durch innere Spannungen) vernachlässigt werden. Dies erscheint auf Grund des kleinen Wertes von λ und damit $K_{II}/K_I \approx 0,03$ für die in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffe gerechtfertigt. (Tab. 1, 2.2.2.). Für die Energiefreisetzungsrate G bei $\theta = 0$ gilt dann /74/81/84/:

$$G = \frac{K_I^2 + K_{II}^2}{E} ; \quad (\theta = 0) \quad (15)$$

wobei E^* ein effektiver E-Modul ist. Die Anwesenheit innerer Spannungen führt zu einer Erhöhung der von außen angebotenen Energiefreisetzungsrate G_a . Rißausbreitung findet statt, wenn

$$G = \frac{K_I^2 + K_{II}^2}{E^*} = R_{GF} , \quad \theta = 0 \quad (16)$$

R_{GF} ist der Rißwiderstand der Grenzfläche. Eine kurze Umformung ergibt die experimentell meßbare Größe G_a zu

$$G_a = \frac{K_I^2}{E^*} = R_{GF} - \frac{K_{II}^2}{E^*} = R \quad (17)$$

Der experimentell ermittelte Rißwiderstand R ist somit kleiner als der Rißwiderstand der Grenzfläche, unabhängig vom Vorzeichen von K_{II} die Anwesenheit innerer Spannungen führt zu einer verringerten äußeren Belastbarkeit des Verbunds an der Grenzfläche. Ursache ist jedoch nicht die Verringerung von R_{GF} sondern eine Erhöhung der angebotenen Energiefreisetzungsrate.

Die obigen Betrachtungen gelten nur für Rißausbreitung in der Grenzfläche, d.h. $\theta = 0$. Aus Abschnitt 2.2.2. ist bekannt, daß im isotropen Fall eine "mixed-mode"-Beanspruchung zur Verschiebung des Maximums der Energiefreisetzungsrate von $\theta = 0$ zu $\theta \neq 0$ führt.

Da die maximale Hauptzugspannungsrichtung im Fall der kombinierten Zug-/Scher-Beanspruchung nicht mehr senkrecht zur Ebene $\theta = 0$ wirkt, ist dies auch für den anisotropen Fall zu erwarten. Eine analytische Darstellung von $G(\theta)$ ist für den Grenzflächenriß nicht bekannt. Zur Diskussion wird deshalb auf (10) bzw. Abb.4 zurückgegriffen, was für kleine λ gerechtfertigt erscheint. Die qualitativ ähnlichen Verhältnisse bei isotropen- und Grenzflächen-Rissen wurden auch bei Piva und Viola /84/ bei der Untersuchung des biaxialen Belastungsfalls bestätigt.

Fall 1: R_{GF} ist gleich dem Rißwiderstand R_1 des Werkstoffs in dem $G_{\max}$ liegt. Dies bedeutet analog dem isotropen Fall ein Ausweichen des Risses aus $\theta = 0$ bei $K_{II} \neq 0$.

Fall 2: $R_{GF} < R_1$

Rißausbreitung findet statt, wenn eine der kritischen Bedingungen

$$G(\theta = 0) = R_{GF} \quad (18a)$$

$$G_{\max}(\theta_{\max}) = R_1 \quad (18b)$$

erfüllt ist. Für $K_{II} = 0$ gilt stets (18a). Bei zunehmenden inneren Spannungen nimmt die Differenz zwischen $G(\theta = 0)$ und $G_{\max}$ zu (Abb.4). Ein von der Grenzfläche abweichender Verlauf tritt erstmals ein, wenn gilt:

$$R_1 - R_{GF} < G_{\max} - G(\theta = 0) \quad (19)$$

d.h. wenn die kritische Bedingung zur Rißausbreitung bei $\theta_{\max}$ vor $\theta = 0$ erfüllt ist. Die Größe der inneren Spannungen, die zum Ausweichen des Risses aus der Grenzfläche führt, ist folglich von der Größe der Differenz $R_1 - R_{GF}$ abhängig. Da bei einem Rißverlauf entlang $\theta \neq 0$

$$G(\theta = 0) = \frac{K_I^2 + K_{II}^2}{E^*} < R_{GF} \quad (20)$$

gelten muß, folgt für die durch äußere Belastung erzeugte Energiefreisetzungsrates

$$G_a = \frac{K_I^2}{E^*} < R_{GF} - \frac{K_{II}^2}{E^*} \quad (21)$$

d.h. trotz Rißverlauf in einem Bereich höheren Rißwiderstands ist die äußere Belastbarkeit geringer als bei Rißausbreitung in der Grenzfläche. Die vorangehenden Betrachtungen gelten, wenn der Riß aus der Grenzfläche um ein infinitesimales da in die Keramik ausweicht. Befindet er sich dann in der Keramik, so nimmt auf Grund des Gradienten der inneren Spannung senkrecht zur Grenzfläche die Mode II-Belastung ab, so daß für die weitere Rißausbreitung ein erhöhtes G_a aufgebracht werden muß. Ein Zurücklaufen des Risses zur Grenzfläche erscheint unter den gegebenen Spannungsverhältnissen (Maximum von G auf der der Grenzfläche abgewandten Seite) nicht möglich.

Die Richtung der Schubspannungen an der Rißspitze bestimmt bei positiver äußerer K_I -Belastung, ob das Maximum von G im Werkstoff 1 ($\theta > 0$) oder 2 ($\theta < 0$) liegt. Bei positiver Schubspannung verläuft der Riß stets in Richtung negativer θ /63/. Dies bedeutet für den Verbund, daß $G_{\max}$ in dem Werkstoff liegt, der im Innern ($x > h$, Abb.6) Druckspannungen unterworfen ist /82/. In Abb.6 liegt $G_{\max}$ folglich im Werkstoff 1. Der Unterschied zu Abb. 4, wo $G_{\max}$ für positive K_{II}/K_I bei positiven θ liegt, ist in der unterschiedlichen Definition von θ zu sehen. Es gilt θ (/62/) = - θ (/63/).

2.2.4. Rißausbreitungsverhalten bei spröden Werkstoffen

In 2.2.1. - 2.2.3. wurde als Bedingung für den Rißfortschritt das Erreichen eines kritischen Wertes der Energiefreisetzungsrates $G = R$ angegeben, wobei der Rißwiderstand die intrinsische Festigkeit des Werkstoffes beschreiben soll. Es gibt jedoch nur wenige reale, spröde Werkstoffe, für die $R = \text{const.}$ gilt. Zwei Rißausbreitungsverhalten wurden beobachtet /12,55/*):

- i) Der Rißwiderstand ist eine Funktion der Rißgeschwindigkeit $\dot{a}$.
- ii) Der Rißwiderstand hängt (oft zusätzlich zu $\dot{a}$) von der Rißverlängerung Δa ab.

zu i): Die Rißausbreitung von Glas und einiger polykristalliner keramischer Werkstoffe (z.B. Si_3N_4) läßt sich durch den Zusammenhang

$$\dot{a} = A \cdot R^{(n/2)} \quad (22)$$

*) Eine ausführliche Darstellung dieses Themenkomplexes ist zusammen mit wichtigen Literaturzitaten bei Kriz /55/ und Kleinlein /12/ zu finden.

beschreiben, wobei n der Rißausbreitungsexponent und A eine Konstante sind. n ist meist größer als 10, d.h. eine kleine Änderung von R wirkt sich stark auf die Rißgeschwindigkeit aus. Für $n \rightarrow \infty$ wird der Rißwiderstand unabhängig von a , d.h. $n \rightarrow \infty$ beschreibt den Fall $R = \text{const.}$ (z.B. WC + 6% Co /12/). Während für isotrope Werkstoffe (Glas) und Einkristalle eine Reihe von theoretischen Ansätzen existieren, die die Abhängigkeit (22) im Sinne einer thermisch aktivierten Rißausbreitung beschreiben, sind für die polykristallinen Strukturen, speziell bei Raumtemperatur, keine geeigneten theoretischen Modelle bekannt. Ursachen hierfür sind, abgesehen von dem häufig komplexen, mehrphasigen Aufbau, der unstetige Rißverlauf /85/ und die Problematik der Bestimmung der wahren Bruchfläche bzw. Rißlänge wegen des nicht ebenen Bruchverlaufs. Bei Glas (wie auch bei vielen keramischen Werkstoffen) wird eine Abhängigkeit der a - R -Kurven von der relativen Luftfeuchtigkeit beobachtet. Der korrosive Angriff der Wassermoleküle auf die Si-O-Bindungen an der Rißspitze führt zu einer erleichterten Rißausbreitung /86/.

zu ii:

Dieses Verhalten wird speziell bei vielen Al_2O_3 -Sorten beobachtet, bei denen der Rißwiderstand mit zunehmendem Rißfortschritt ansteigt. Die Größe des Anstiegs ist neben der Korngröße auch von der Rißgeschwindigkeit abhängig. Bei duktilen Werkstoffen, bei denen dieses Phänomen häufiger beobachtet wird, wird die mit Δa zunehmende Größe der plastischen Zone vor der Rißspitze für den R -Anstieg verantwortlich gemacht. Im Falle des Al_2O_3 , das bei Raumtemperatur keine Versetzungsbewegung zeigt, wird in Analogie zur plastischen Zone eine spannungsabbauende Dissipationszone mit erhöhter Mikrorißdichte vor der Rißspitze diskutiert, die sich bei Rißfortschritt vergrößert und dadurch zusätzliche Energie absorbiert /12,84/. Verankerungen der Rißufer /87/ und eine zunehmend dreidimensionale Ausbildung der Bruchfläche werden ebenfalls als Gründe für die R -Erhöhung angeführt. Werkstoffe, die ein Verhalten wie i), bzw. ii), zeigen, können also durch einen einzigen K_{IC} -Wert nicht eindeutig charakterisiert werden. Trotz dieses Sachverhaltes werden in der Praxis K_{IC} -Werte bestimmt, da dies einen wesentlich geringeren experimentellen Aufwand erfordert als die Ermittlung z.B. der a - R -Kurve aus einem Experiment mit langsamer Rißausbreitung. Während bei großen n die Variation von K_{IC} mit a klein ist, können speziell bei Al_2O_3 beträchtliche Unterschiede in K_{IC} auftreten /88/. Die beste Methode zur Charakterisierung

des Werkstoffverhaltens ist deshalb durch den kontrollierten Bruchversuch gegeben /88/.

3. Experimentelle Methoden und Probenherstellung

3.1. Probenmaterial

Die verwendete Dentalkeramik VITA VMK 68 531*- Grundmasse, im folgenden kurz "Keramik" genannt (VITA-Zahnfabrik, Säckingen) stand als Pulver zur Verfügung. Die Zusammensetzung ist Tabelle 2 zu entnehmen.

SiO_2	TiO_2	Na_2O	K_2O	Li_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3
48,8	13,6	6,0	9,1	0,1	16,5	1,7	0,1	0,1

BaO	ZrO_2	V_2O_5
1,1	2,63	< 0,2

Tab.2: Angaben in Gew.-% (Degussa, Hanau-Wolfgang).

Eigene Untersuchungen zeigten, daß neben der dominierenden Glasphase folgende kristalline Bestandteile vorlagen:

Leuzit ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), Zirkonoxid (ZrO_2), Titanit ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$), Rutil (TiO_2), in geringen Mengen Al_2O_3 und Quarz.

Für die Verbundherstellung wurden vier verschiedene, hochgoldhaltige Versuchslegierungen mit variierenden Zusätzen von Unedelmetall (HOB) verwendet. Die Nomenklatur und die wichtigsten Bestandteile der Legierungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Legierung	$c_{\text{Au}} : c_{\text{Pt}} : c_{\text{Pd}}$	$c(\text{Au u. Pt-Metalle})$ in Gew.-%	HOB	$c(\text{HOB})$ im Gew.-%	sonst. in Gew.-%
A	konstant	100	-	-	-
B		96	Sn, In, Fe	3	1
C		96	Sn	3	1
D		96	In	3	1

Tab.3

3.2. Langsame Rißausbreitung im Vierpunkt-Biegeversuch

Die langsame Rißausbreitung spröder Werkstoffe im Vierpunkt-Biegeversuch wurde von Kleinlein /12,13/ ausführlich behandelt. Unter der Annahme eines linear elastischen Verhaltens und der Verwendung eines aus der Literatur bekannten Rißausbreitungsverhaltens ermittelte er den Einfluß von Proben-geometrie, Versuchsführung und Werkstoffeigenschaften auf die langsame Rißausbreitung in homogenen Proben. Unter langsamer Rißausbreitung wird eine Versuchsführung verstanden, bei der die Rißgeschwindigkeit hinreichend klein ist, um experimentell erfaßt werden zu können. Kinetische Energien seien vernachlässigbar klein. Im folgenden soll nur der für diese Arbeit wichtige Teil dargestellt werden.

3.2.1. Bruchmechanik des Vierpunkt-Biegeversuchs

Es werden nur Körper betrachtet, die den Anforderungen der LEBM genügen, d.h. das elastische Verhalten der Proben wird hinreichend von den elastischen Konstanten E und ν beschrieben. Der Bereich um die Rißspitze, in dem das Hook'sche Gesetz nicht mehr erfüllt ist, ist relativ klein, so daß dadurch das makroskopisch elastische Verhalten nicht beeinflußt wird. Die Betrachtungen gelten für eine gerade, durchgehende Rißfront. Belastet man einen solchen Körper mit der Kraft P , so verformt er sich entsprechend

$$s_p = C \cdot P \quad (22)$$

wobei C die Nachgiebigkeit und s die gegenseitige Verschiebung der Lastangriffspunkte sind. Die in der Probe elastisch gespeicherte Energie errechnet sich dann zu

$$U_{el} = (1/2) CP^2$$

Verlängert sich ein vorhandener Riß der Länge a um da , so wird die freiwerdende Energie, die sich aus der äußeren Arbeit Pds und der Änderung der elastischen Energie zusammensetzt durch $GBda$ gegeben, wobei G die Energiefreisetzungsrate und B die Rißfrontlänge ist, die in der Regel mit der Probenbreite übereinstimmt. Für G gilt (2.2.1.).

$$G = \frac{P^2}{2B} \frac{dC}{da} \quad (24)$$

3.2.1.1. Homogene Biegeprobe

Der Zusammenhang zwischen G und dem Spannungsintensitätsfaktor K_I , der bei Mode-I-Belastung die Spannungskonzentration an der Rißspitze beschreibt, wird durch die Irwin-Gleichung /59/ gegeben (2.2.1.):

$$G = \frac{K_I^2}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{EDZ}) \quad (25)$$

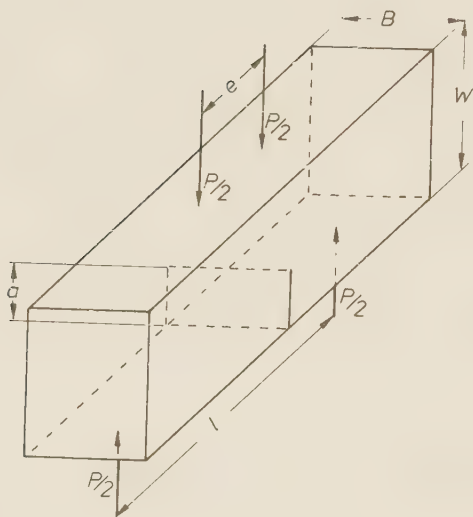


Abb.7: Homogene Vierpunkt-Biegeprobe mit gerader, durchgehender Rißfront

K_I berechnet sich für eine Vierpunktbiegeanordnung aus der Last P und den geometrischen Verhältnissen, die aus Abb.7 zu entnehmen sind, zu

$$K_I = \frac{3}{2} P \frac{1-e}{B W^2} \sqrt{a} Y(a/W) \quad (26)$$

$Y(a/W)$ berücksichtigt die endlichen Probendimensionen und ist nur von der relativen Rißlänge $x = a/W$ abhängig. Für den Rißlängenbereich $0 < x < 0,6$ wurde $Y_S(x)$ von Srawley /89/ durch das Polynom

$$\underline{Y}_S = 1,99 - 2,47 x + 12,97 x^2 - 23,17 x^3 + 24,8 x^4 \quad (27)$$

angegeben, während Wilson /90/ für $0,5 < x < 1$

$$\underline{Y}_W = (3,99/6,00) x^{-1/2} (1-x)^{-3/2} \quad (28)$$

bestimmte. Bei $x = 0,562745$ gehen beide stetig und differenzierbar ineinander über /12/.

Die Nachgiebigkeit*) eines rißfreien Biegestäbchens in Hochkantlage berechnet sich zu:

$$C_0 = \frac{(1 - e)^2 (1 + 2 e)}{4 B W^3 E} \quad (29)$$

Mit zunehmender relativer Rißlänge wird die Probe weicher, d.h. die Nachgiebigkeit nimmt zu:

$$C(x) = C_0 (1 + \delta Z(x)) \quad (30)$$

Dabei ist

$$\delta = \frac{18 (1 - \nu^2) W}{1 + 2 e} \quad (31)$$

Aus den Gleichungen (24), (25) und (26) folgt für $Z(x)/12/$:

$$Z(x) = \int_0^x (Y^2 X \, dX) \quad (32)$$

Physikalisch beschreibt die Größe $\hat{Y}^2 X$ die Nachgiebigkeitsänderung dC/dx der Biegeprobe bei wachsender Rißlänge. $Z(x)$ errechnet sich für kleine Rißlängen zu /12/:

$$Z_S(x) = \sum_{i=2}^{10} B_i x^i \quad (33)$$

mit $B_2 = 1,980$, $B_3 = -3,277$, $B_4 = 14,430$; $B_5 = -31,258$;
 $B_6 = 63,564$; $B_7 = -103,363$; $B_8 = 147,520$; $B_9 = -127,692$;
 $B_{10} = 61,504$. Für $x = 0,562745$ ergibt sich

$$Z_W(x) = \frac{15,9201}{72,0} (1 - x)^{-2} - 0,30205 \quad (34)$$

*) Bei Berücksichtigung von Scherkräften /91/ erhält man:

$$\underline{C}_0 = C_0 + \frac{\kappa}{2} \frac{(1 - \nu)}{E B W} (1 + \nu) \quad (29a)$$

(Szabo /91/: $\kappa = 6/5$)

Die Gleichungen (33) und (34) wurden in einer experimentellen Arbeit von Schuhbauer /93/ bestätigt.

3.2.1.2. Geklebte Vierpunktbiegeprobe

Die geringe Größe der bruchmechanisch zu untersuchenden Verbundproben ($10 \times 7 \times 2,1$ mm) machte eine Veränderung der Probenkonfiguration notwendig. An den Flachseiten der Verbundplättchen (Abb.8) werden als Hebel Messingverlängerungen angeklebt, über die die Krafteinleitung in die Verbundprobe stattfindet. Folgende Konsequenzen ergeben sich gegenüber der homogenen Biegeprobe:

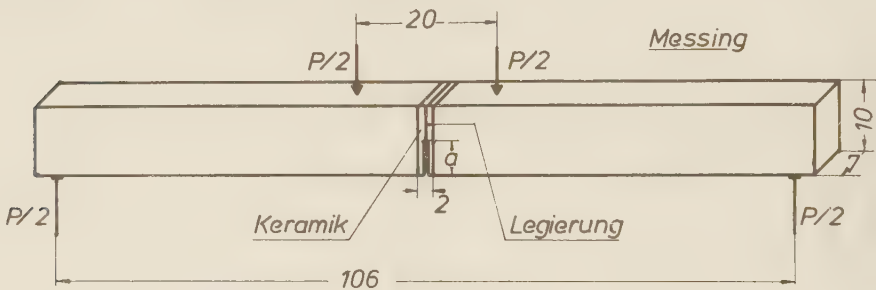


Abb.8: Geklebte Vierpunkt-Biegeprobe mit gerader, durchgehender Rißfront

- i) Den Ausführungen in (2.2.2.) zufolge kann (26) nicht mehr verwendet werden.
- ii) Für die geklebte Biegeprobe gibt es keine theoretische Lösung der Korrekturfunktion. Dies bedeutet, daß $dC(x)/dx$ unbekannt ist.
- iii) Die Festigkeitsdaten, die mit diesen Proben gewonnen werden, sind hinsichtlich ihrer bruchmechanischen Aussagekraft zu überprüfen.

Punkt i) hat zur Folge, daß die bruchmechanische Charakterisierung des Verbundes nur mit dem Formalismus des G-Konzepts erfolgen kann. Deshalb werden in dieser Arbeit auch homogene Werkstoffe nicht durch K_I sondern durch R charakterisiert. Zur Bestimmung von R muß gemäß (6) und (24) die Rißlängenunabhängigkeit $dC(x)/dx$ bekannt sein. Diese kann für die geklebte Biegeprobe nur über eine experimentelle Nach-

giebigkeits-Kalibrierung erhalten werden. Wilde /94/ führte diese Messungen sowohl am Verbund als auch an eingeklebten Glasproben mit der Geometrie der Verbundplättchen durch. Letztere dienen zur Überprüfung der Gültigkeit der bruchmechanischen Daten aus Messungen an geklebten Proben (iii, siehe 3.2.4.).

Die Kalibrierung zeigte, daß die relative Nachgiebigkeitsänderung analog dem homogenen Fall durch $(Z(x))_{\text{homogenen}}$ beschrieben werden kann, d.h. die Korrekturfunktion für den homogenen Fall kann auf den Verbund übertragen werden. Der absolute Wert der Nachgiebigkeit berechnet sich (in Abänderung zum homogenen Fall) zu

$$C_V(x) = C_{V0} + C_0 \delta Z(x) \quad (x \leq 0,8) \quad (35)$$

C_{V0} ist die Nachgiebigkeit der geklebten, rißfreien Biegeprobe. C_{V0} kann zwar theoretisch berechnet werden /94/, doch ist wegen der Unkenntnis der elastischen Eigenschaften und der Schichtdicke des Klebers eine experimentelle Bestimmung vorzuziehen. C_0 ist die Nachgiebigkeit einer homogenen Biegeprobe gleicher Geometrie aus dem Werkstoff, in dem der Riß verläuft. Beim Verbund ergab sich bei Verwendung der elastischen Daten der Keramik die beste Übereinstimmung.*) δ berechnet sich analog (31), wobei ν_{Glas} bei Glas bzw. ν_{Keramik} beim Verbund zu verwenden ist. Für die bruchmechanische Messung bedeutet dieses Ergebnis, daß die Energiefreisetzungsrate bei bekanntem x mit der Bestimmungsgleichung der homogenen Probe ermittelt werden kann, da

$$\left(\frac{dC_V(x)}{dx} \right)_x = \left(\frac{dC(x)}{dx} \right)_{\text{homogene}, x} = C_0 \delta \gamma^2 x \quad (36)$$

gilt. Da die beschriebene C-Kalibration nur bis $x = 0,8$ durchgeführt wurde, wurden alle Auswertungen an geklebten Biegeproben bei $x = 0,8$ beendet.

3.2.1.3. Energiefreisetzungsrate der Biegeprobe bei konstanter Prüfgeschwindigkeit

Kleinlein /12/ berechnete den Verlauf der Energiefreisetzungsrate mit der Rißverlängerung für einen Versuch mit konstanter Prüfungsgeschwindigkeit v_T unter Verwendung des aus der Literatur bekannten Rißausbreitungsverhaltens $\dot{a} \propto R^{n/2}$ (2.2.4.) und Gln.(6) (Abb.9). G steigt zunächst stark an, durchläuft ein Maximum und fällt

*) Dies ist plausibel, da sich der Riß in der Regel im keramikseitigen Teil des Verbunds ausbreitet (siehe 4.3.).

bei hohen Rißlängen wieder stark ab. Die Rißgeschwindigkeit a verhält sich analog. Das Maximum verschiebt sich mit abnehmender Anfangsrißlänge a_0 und steigender Vorschubgeschwindigkeit zu höheren Werten. Zur Erzielung der langsamen Rißausbreitung ist deshalb a_0 hinreichend groß und v_T hinreichend klein zu wählen, so daß der Bereich der in der Messung registrierbaren Rißgeschwindigkeit nicht überschritten wird. Eine steife Prüfmaschine führt zu einer Verringerung von $G_{\max}$ und ist somit ebenfalls einer langsamen Rißausbreitung dienlich.

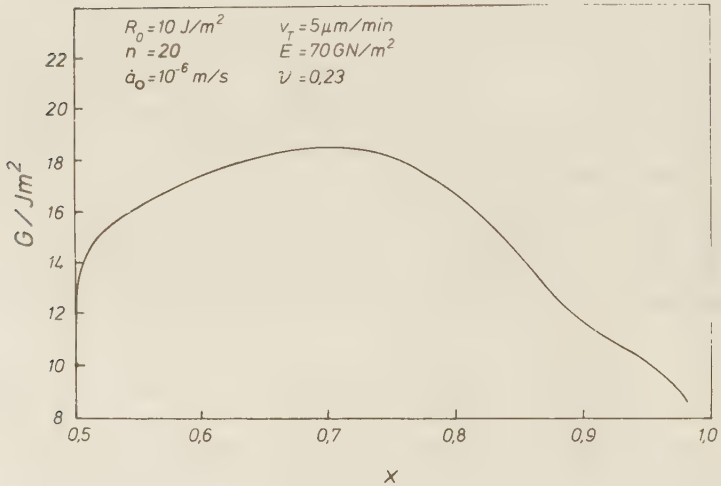


Abb. 9: Verlauf der Energiefreisetzungsrate mit der Rißlänge bei konstanter Prüfgeschwindigkeit v_T und bekanntem Rißausbreitungsverhalten $\dot{a} \propto R^{1/2}$

3.2.2. Experimentelle Methodik

Zur Bestimmung des Rißwiderstandes aus dem Kraft-Weg-Diagramm eines kontrollierten Biegeversuchs muß für jeden Punkt (P_i, s_i), der zur Auswertung verwendet wird, die Rißlänge bekannt sein. Da eine direkte Messung meist nicht möglich ist /12/, wird x aus der elastischen Nachgiebigkeit berechnet. In diesem Zusammenhang erscheint es günstig, zunächst die Biegeapparatur näher zu betrachten und die Meßgrößen zu definieren.

3.2.2.1. Biegeapparatur

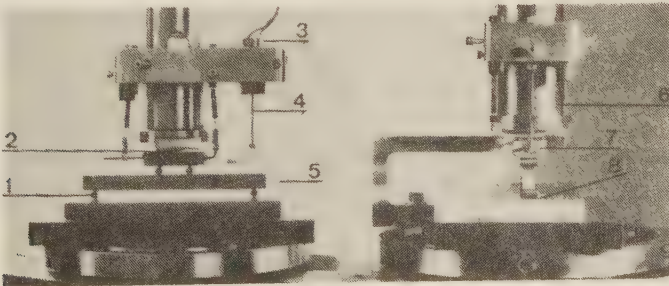


Abb.10: Vier-Punkt-Biegeanordnung:

1 Hartmetall-Rollen; 2 Kugelkalotte; 3 induktiver Wegaufnehmer; 4 Anker; 5 Justierschablone aus Plexiglas; 6 Stempel; 7 obere und 8 untere Druckplatte, 9 Lastteller auf Kraftmeßdose

Die verwendete Biegeapparatur ist mit einer eingebauten Probe in Abb.10 als Front- und Seitenansicht zu sehen. Die Krafteinleitung erfolgt über vier Rollen, die in Längsrichtung der Probe frei beweglich sind. Die bei der Probenverformung auftretenden Reibungskräfte bei feststehenden Schneiden werden damit vermieden. Die Kontaktfläche der oberen und einer unteren Druckplatte mit den Rollen ist zylinderförmig, so daß Torsionsmomente, die durch schlechte Planparallelität der Probenflächen bzw. durch die Verkipfung der angeklebten Verlängerungen um die Längsachse entstehen, ausgeglichen werden. Die Belastung der oberen, an Federn aufgehängten Druckplatte erfolgt über eine Kugelkalotte, so daß sie sich frei ausrichten kann. Alle beschriebenen Teile sind geläppt und im Hinblick auf eine für die kontrollierte Rißausbildung günstige, hohe Steifigkeit aus Hartmetall gearbeitet. Die Wegmessung erfolgt mit einem induktiven Wegaufnehmer zwischen dem Laststeller, auf dem der Anker befestigt ist, und dem Stempel der Universalprüfmaschine. Der gemessene Weg setzt sich aus der Verformung der Probe s_p und der Biegeapparatur s_{APP} zusammen.

$$s = s_p + s_{APP} = C \cdot P + s_{APP} \quad (37)$$

s_{APP} beinhaltet die Verformung der Apparatur und die lokale Verformung der Probe an den Auflageflächen der Hartmetallrollen, die in $C \cdot P$ nicht enthalten ist.

Die Kraftmessung erfolgt mit einer gut zentrierten Kraftmeßdose, wobei das Gewicht der oberen Rollen im Normalfall vernachlässigt werden kann. Das Last (P) - Weg (s) - Diagramm wird mit einem X - Y - Koordinatenschreiber (Fa.Rhode und Schwarz, München ZSK2) aufgezeichnet.

3.2.2.2. Apparaturkurve und Reißlängenbestimmung aus dem wahren P-s-Diagramm

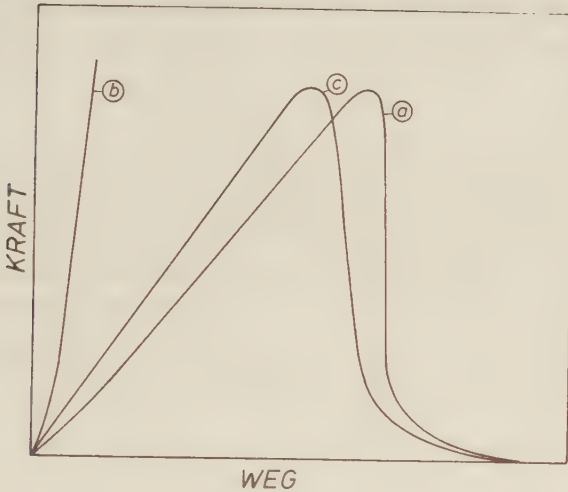


Abb.: 11 Ermittlung des wahren Last-Durchbiegungsdiagramms der Biegeprobe aus experimenteller Kurve und Apparaturkurve

Abb.11 zeigt schematisch ein experimentell gemessenes P-s-Diagramm (Kurve a). Zur Berechnung der Reißlänge aus der elastischen Nachgiebigkeit wird jedoch das wahre P-s-Diagramm der Probe benötigt, so daß der Weganteil der Apparatur s_{APP} zunächst abgezogen werden muß. Die sog. Apparaturkurve wird deshalb in Versuchen an einer reißfreien Biegeprobe mit genau bekanntem E-Modul*) bestimmt. Da in s_{APP} neben der Verformung der Apparatur auch die lokale Verformung der Probe unterhalb der Rollen enthalten ist, muß sie für jeden Werkstoff und jede Probengeometrie ermittelt werden. s_{APP} erhält man, indem man von der experimentellen Kraft-Weg-Kurve die Durchbiegung der reißfreien Probe abzieht, die mit dem E-Modul und den geometrischen Gegebenheiten aus den Gleichungen (29) und (22) punktweise für jedes P berechnet wird. Die dann erhaltene Kurve läßt sich beschrei-

*) mit der Resonanzmethode im Förster-Elastomat bestimmt

ben durch:

$$s_{\text{App}} = \psi \cdot P + \beta \cdot \sqrt{P} \quad (38)$$

Die Anpassung der Koeffizienten ψ und β wird mit einem Rechenprogramm durchgeführt. Die Werte für ψ und β von den in dieser Arbeit verwendeten Biegeproben*) und Werkstoffen sind in Tab.4 zusammengestellt.

Werkstoff	$B/(10^{-3}\text{m})$	$W/(10^{-3}\text{m})$	$\psi /(\mu\text{mN}^{-1})$	$\beta /(\mu\text{mN}^{-1/2})$
Glas	7	10	0,0231	0,7740
VITA VMK 68 531	3	4	0,0629	0,6318
Messing geklebte Probe	9,9	6,9	0,0296	0,4397

Tab. 4

Zur Bestimmung der Rißlänge aus dem Experiment mit kontrollierter Rißausbreitung wird die Apparaturkurve sowohl von dem ansteigenden als auch von dem abfallenden Ast der Kurve (a) (Abb.11) abgezogen, was zu einer Verschiebung zu kleineren s führt (Kurve c). Aus dem wahren P - s -Diagramm (c) wird nun für jeden interessierenden Punkt (P_i, s_i) die Nachgiebigkeit C_i ermittelt. Zur Berechnung von x wird Gleichung (30) (homogener Fall) bzw. (35) (eingeklebte Biegeprobe) umgeformt**):

$$\frac{C_i - C_0}{C_0 \delta} = Z(x) \text{ bzw. } \frac{C_i - C_{V0}}{C_0 \delta} = Z(x) \quad (39)$$

Mit Hilfe von (33) bzw. (34) läßt sich dann x aus $Z(x)$ ermitteln /12/.

*) Die Apparaturkurve der geklebten Biegeproben wurde an kompakten Messingproben ermittelt, da die Kraftangriffspunkte in beiden Fällen auf dem Messing liegen.

**) Bei der Berechnung von C_0 bzw. δ wird die Scherkorrektur von Lubahn /91/ berücksichtigt/12/.

3.2.2.3. Ermittlung der Reißgeschwindigkeit

Zur Ermittlung der Reißgeschwindigkeit ist jeder Reißlänge a_i eine Zeit t_i zuzuordnen. Dann errechnet sich die Reißgeschwindigkeit $\dot{a}_i$ zu jedem Wertpaar (s_i, P_i) zu

$$\dot{a}_i = \frac{a_i - a_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \quad (40)$$

Da die Zeit t_i in der vorliegenden Arbeit nicht direkt gemessen wird, muß sie aus dem Weg s und der Vorschubgeschwindigkeit des Querhaupts v_T berechnet werden, wobei v_T nur im unbelasteten Zustand konstant ist. Die Verformung der Maschine außerhalb der Biegeapparatur muß deshalb berücksichtigt werden. Es gilt

$$v_T \cdot t_i = s_i + C_M \cdot P \quad (41)$$

Die Nachgiebigkeit der verwendeten Maschine wurde bei /12/ experimentell zu $C_M = 0,035 \mu\text{m/N}$ bestimmt. Aus (41) folgt

$$t_i = (s_i + C_M \cdot P) / v_T \quad (42)$$

und mit (40) folgt die Reißgeschwindigkeit $\dot{a}_i$.

3.2.2.4. Versuchsdurchführung

Die Reißausbreitungsmessungen wurden in einer weggeregelten, spindelgetriebenen Universalprüfmaschine (Fa. Instron, Typ 1114) durchgeführt. Die Versuchstemperatur war stets Raumtemperatur. Die Experimente an Glas und am Verbund*) wurden bei 100% relativer Luftfeuchte (LF) durchgeführt. Dazu wurde mit einer Injektionsspritze destilliertes Wasser auf die Reißöffnung gegeben. Die Messungen an der Keramik fanden teilweise bei 100% rel. LF, sonst an Luft bei einer rel. LF von 50% - 70% statt. Vor dem Bruchversuch wurde für jede ungekerbte, geklebte Biegeprobe die Anfangsnachgiebigkeit gemessen, die gemäß (35) zur Auswertung benötigt wird. Der äußere bzw. innere Rollen-

*) hiervon ausgenommen sind die R - Experimente bei der Verbundoptimierung (3.6.2.).

abstand betrug bei den geklebten Proben und den homogenen Proben $e = 20,1 \text{ mm}$, $l = 106,1 \text{ mm}$, bei den Keramikproben $e = 10 \text{ mm}$ und $l = 44 \text{ mm}$. Um verfälschende Einflüsse des mechanischen Kervvorgangs auf die Rißausbreitungsmessungen auszuschließen (Spannungsüberhöhung wegen zu großem Kervgrundradius oder Erniedrigung von R im Kervbereich wegen Sägeschädigungen), wurde bei allen Proben zunächst ein natürlicher Anriß erzeugt. Bei Glas- und Keramikproben wurde dazu ein Spitzkerv eingebracht, von dem ausgehend die Probe bis zur Basis des Spitzkerbdreiecks angerissen wurde. Bei Erreichen der Basis (diese Stelle wurde auf dem Meßprotokoll durch die entsprechende Nachgiebigkeit vorher gekennzeichnet) wurde die Probe durch starkes Belasten des Lasttellers entlastet und der Maschinenantrieb umgeschaltet. Durch das alleinige Anhalten der Maschine bzw. Umkehr der Vorschubrichtung kann der Riß nicht gestoppt werden. Die Verbundproben wurden ausgehend von einem geraden Kerv ca. $0,2 - 0,5 \text{ mm}$ angerissen, wobei in der oben beschriebenen Weise verfahren wurde. Bei Wiederbelastung konnte dann ein Versuch mit langsamer Rißausbreitung, ausgehend von einem natürlichen Anriß, durchgeführt werden, aus dem x , R und $\dot{a}$ ermittelt werden konnten. Der bei den Messungen verwendete Bereich der Vorschubgeschwindigkeiten lag bei $0,00833 < v_T / (\mu\text{ms}^{-1}) < 1,667$.

3.2.2.5. Rechnergestützte Auswertung

Zur Auswertung wurde ein bei Kleinlein /12/ entwickeltes Fortron- IV-Programm verwendet, das für die Anwendung auf die Messung am Verbund geringfügig geändert wurde. (Rechner der Fa. Hewlett-Packard, HP-1000). Der Kraft-Weg-Verlauf wurde an einem Auswertetisch (Fa. Kontron, MOP-AM02) digitalisiert und in den Rechner übertragen. Das Programm berechnet aus diesen Daten die benötigten bruchmechanischen Größen und die Rißgeschwindigkeit. (Näheres siehe /12/).

3.2.2.6. Genauigkeit des Verfahrens

Die Genauigkeit des Verfahrens wurde bei /12/ für homogene Proben eingehend analysiert, so daß hier nur die Fehlergrenzen angegeben werden. Der Rißwiderstand wird auf 5% genau bestimmt. Bei maximalen Rißgeschwindigkeiten im Steilabfall des P-s-Diagrammes ist mit Unsicherheiten bis zu 50% ansonsten mit 15% zu rechnen.

3.2.3. Probenpräparation

3.2.3.1. Homogene Probe

Die homogenen Glasproben wurden aus einer 10 mm starken Fensterglasplatte mit einer Diamanttrennscheibe (Fa. Diamant Boart, Nürnberg, Körnung 91µm) herausgesägt und die Schnittflächen anschließend in einer Präzisions-Flächenschleifmaschine (Fa. Müller, Nürnberg) mit einer kunststoffgebundenen Diamantschleifmaschine, Körnung 64 (Fa. Diamant Boart, Nürnberg) planparallel gearbeitet. Die Stirnflächen wurden ebenfalls geschliffen, so daß die Abmessungen 115 x 10 x 7 mm betrugen. Bei den in eigener Herstellung gefertigten Keramikproben (siehe 3.6.1.) wurden alle vier Seiten und die Stirnflächen geschliffen, so daß ein Endmaß von 50 x 4 x 3 mm vorlag. Die Abweichungen von der Planparallelität waren in beiden Fällen kleiner 0,01 mm. Die Herstellung der Proben für die E-Modul-Messung erfolgte in gleicher Weise.

Die rißsimulierende Kerbe wurde in einer Trennmaschine (Fa. Conrad, Clausthal), die mit einer Zusatzvorrichtung ausgestattet war, mit einem 0,1 mm breiten, kunstharzgebundenen Diamant-Sägeblatt der Körnung 64 (Fa. Winter, Hamburg) eingebracht. Da zum Anreißen der Probe ein 90° Spitzkerb benötigt wurde, mußte die Kerbung in zwei Durchgängen, zwischen denen die Probe definiert um 90° gedreht wurde, ausgeführt werden. Die Stirnflächen der Proben bildeten mit der Ebene des Schlittens, der über das rotierende Sägeblatt geführt wurde, einen Winkel von 45°.

3.2.3.2. Geklebte Biegeprobe

Die mit Übermaß hergestellten Verbundplättchen wurden zunächst auf einer SiC-Schleifmaschine (Körnung 320) grob vorgearbeitet. Der Feinschliff der vier Seitenflächen und der Keramikfläche, an die die Verlängerungen angeklebt wurden, erfolgte in der Präzisions-Schleifmaschine mit einer kunststoffgebundenen Diamant-Schleifscheibe, Körnung 64 (Fa. Diamant-Boart, Nürnberg). Die Kanten der Metallseite mußten anschließend entgratet werden. Die Proben hatten ein Endmaß von 9,9 x 6,9 x 2,1 mm mit Abweichungen deutlich kleiner als 0,01 mm.

Die Glasplättchen wurden aus der gleichen Platte wie die homogenen Glas-Biegestäbchen geschnitten (3.2.3.1.) und ebenfalls in der Präzisions-Flächenschleifmaschine auf ein Endmaß von $9,9 \times 6,9 \times 2,1$ mm gearbeitet. Die für die Herstellung der geklebten Biegeprobe notwendigen Messingverlängerungen wurden aus einer Platte mit einem Übermaß von 0,2 mm gefräst. Da für eine gute Klebestelle eine exakte Geometrie der Verlängerungen unbedingt notwendig ist, wurden die Längs- und Stirnseiten mit einer Flächenschleifmaschine in der zentralen Mechanikwerkstatt der Technischen Fakultät auf Maß geschliffen.

Die Klebung erfolgte in einer selbstgebauten, schwalbenschwanzgeführten Klebevorrichtung, auf der die zu klebenden Teile exakt aneinandergefügt werden konnten. Die Klebeflächen wurden vorher mit Aceton gereinigt. Als Kleber wurde der schnellaushärtende Cyanacrylat-Kleber Agomet^R C 280 (Fa. Degussa, Frankfurt) verwendet. Nach einer Aushärtungszeit von mindestens 24h bei RT und der C_{Vo} -Bestimmung (3.2.2.4.), die gleichzeitig als Test für die Qualität der Klebestelle diente, wurden die Proben gekerbt. Bei eingeklebtem Glas wurde wie bei dem homogenen Biegestäbchen ein Spitzkerb eingebracht. Die Erzeugung eines geraden Kerbs in der Verbundgrenzfläche erfolgte zweistufig. Zunächst wurde mit einem Diamantsägeblatt, Schnittbreite 0,2 mm, Körnung 64, (Fa. Winter, Hamburg) ca. 4,0 mm vorgekerbt. Mit einem 0,1 mm Diamant-Sägeblatt wurde dieser Kerb dann auf die endgültige Länge von ca. 5,5 mm ($x \approx 0,55$) vergrößert.

3.2.4. Vergleichende Rißausbreitungsmessungen an Fensterglas für die homogene und die geklebte Biegeprobe

An homogenen Biegestäbchen aus Glas und an Biegeproben mit eingeklebten Glasplättchen wurden Rißwiderstandsmessungen durchgeführt. Die $\dot{a}$ -R-Kurven müssen sich bei Gültigkeit des Verfahrens der geklebten Biegeprobe überdecken. Zusätzlich wurden optisch vermessene Rißlängen mit den aus der elastischen Nachgiebigkeit berechneten verglichen, wodurch (35) nochmals überprüft wurde.

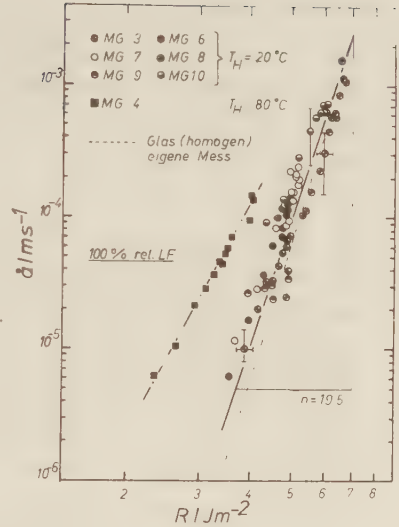


Abb.12: Ergebnis der Rißwiderstandsmessung für Glas bei 100% rel.LF aus Messungen an a) homogenen und b) geklebten Biegestäbchen

Abb.12a zeigt das Ergebnis der Rißausbreitungsmessungen an zwei homogenen Biegeproben bei 100% rel.LF im $\log \dot{a}$ - $\log R$ -Diagramm. Neben der Reproduzierbarkeit wird ein für Glas typischer Verlauf im untersuchten Rißgeschwindigkeitsbereich entsprechend $\dot{a} \propto R^{n/2}$ gefunden, wobei der Exponent $n \approx 20$ mit dem von Richter ($n \approx 20,5$)/86/ gut übereinstimmt. Der Unterschied der Lage der beiden Kurven bezüglich des R -Niveaus ist nicht überraschend, da geringe Unterschiede der Zusammensetzung (speziell des Na-Gehaltes) die Korrosionsempfindlichkeit von Glas gegenüber Wasser verändern /86/. Während des Experiments wurde die Rißausbreitung durch spontanes Entlasten (3.2.2.4.) mehrmals gestoppt, wodurch sich auf der Bruchfläche Haltelinien bildeten. Nach dem Bruchexperiment konnten diese lichtoptisch*) vermessen werden. Die Abweichungen zu den aus C(x)

*)die Bruchflächen wurden vorher mit Gold bedampft

bestimmten Rißlängen betrug maximal 1% in x , was dem Fehler der licht-optischen Vermessung entspricht.

Die Ergebnisse der Rißausbreitungsmessungen an eingeklebten Glasproben sind Abb.12b zu entnehmen. Ein Zusammenhang entsprechend $\dot{a} \propto R^{n/2}$ ist sowohl bei Proben mit raumtemperaturausgehärteten als auch bei $T_H = 80^\circ\text{C}$ *) ausgehärteten Kleber zu finden. Die Lage der Kurve und der Exponent n unterscheiden sich jedoch deutlich.

$T_H = 20^\circ\text{C}$: Der Exponent $n \approx 19,5$ entspricht dem bei homogenen Proben. Die Lage der Kurve für homogene und geklebte Biegeproben ist im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Die Messung der geklebten Proben streut geringfügig stärker, was jedoch auf die erhöhte Zahl der untersuchten Proben zurückgeführt werden kann. Ferner zeigen die Ergebnisse der optischen Rißlängenvermessung an Haltelinien die gleich gute Übereinstimmung mit aus $C_V(x)$ berechneten Rißlängen wie im homogenen Fall.

$T_H = 80^\circ\text{C}$: Der Exponent $n = 10$ ist um die Hälfte kleiner als bei homogenen Proben; die Kurve ist zu deutlich kleineren Rißwiderständen verschoben. Bei sonst gleicher Herstellung ist die Änderung des Rißausbreitungsverhaltens nur auf die geänderte Aushärte-Temperatur des Klebers zurückzuführen. Bei der Abkühlung von $T_H = 80^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur entstehen wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Messing thermische Spannungen, die eine elastische Verzerrung und somit eine Verringerung von R bewirken (2.2.3.1.). Ein gegenüber $T_H = 20^\circ\text{C}$ geändertes spannungserzeugendes Aushärtungsverhalten kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Zwei experimentelle Beobachtungen bestätigen die Anwesenheit innerer Spannungen:

- Die Krümmung der Rißfront ist bei eingeklebten entgegengesetzt der bei homogenen Glasproben (schematisch in Abb.13). Die Änderung der Rißfront kann dann verstanden werden, wenn dem äußeren Spannungsfeld innere Spannungen überlagert sind /95/.
- Die Betrachtung der eingeklebten Probe mit polarisiertem Licht zeigt, daß in der unbelasteten gekerbten Probe Spannungen an der Rißspitze vorhanden sind.

*)Führt zu höherer Festigkeit des Klebers

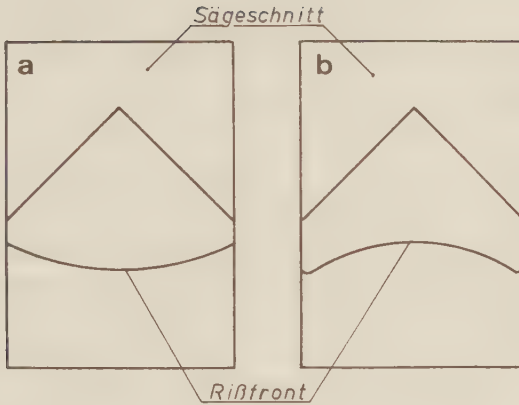


Abb.13: Krümmung der Rißfront (schematisch)
 a) homogene und geklebte Biegeprobe ($T_H=20^\circ\text{C}$)
 b) geklebte Biegeprobe ($T_H= 80^\circ\text{C}$)

Die Erniedrigung von n kann durch die Anwesenheit konstanter Spannungen erklärt werden. Für das Rißausbreitungsverhalten von homogenem Glas gilt:

$$\left(\frac{\dot{a}}{a_0} \right) = \left(\frac{R}{R_0} \right)^{n/2} \quad (43)$$

Bei Vorliegen innerer Spannungen verringert sich die zur Rißausbreitung aufzuwendende Energiefreisetzungsrate bzw. der experimentell gemessene Rißwiderstand R_a entsprechend (2.2.3.1.).

$$G_a = R_a = R - G_{th} \quad (44)$$

und für das gemessene Rißausbreitungsverhalten gilt:

$$\left(\frac{\dot{a}}{a_0} \right) = \left(\frac{R_a}{R_{a0}} \right)^{n'/2} = \left(\frac{R - G_{th}}{R_0 - G_{th}} \right)^{n'/2} \quad (45)$$

$; G_{th} < R; G_{th} < R_0$

Aus (43) und (45) und beiderseitigem Logarithmieren folgt

$$\frac{n'}{n} = \frac{\log (R/R_0)}{\log \{ (R-G_{th})/(R_0-G_{th}) \}} \quad (46)$$

Wie sich leicht zeigen läßt, gilt für $R > R_0$

$$(R/R_0) < (R-G_{th})/(R_0-G_{th}) \quad (47)$$

und somit

$$n' < n \quad (48)$$

d.h. bei Anwesenheit einer konstanten, durch innere Spannungen bewirkten Energiefreisetzungsrates ist der experimentell bestimmte Rißausbreitungsexponent kleiner als ohne innere Spannungen.

Das Resultat der Untersuchungen an homogenen und zwischengeklebten Glasproben zeigt, daß auch bei Verwendung einer geklebten Vierpunktbiegeprobe die Festigkeitseigenschaften des Materials korrekt gemessen werden, solange man darauf achtet, daß herstellungsbedingte Spannungen in der Klebeschicht klein gegenüber den Spannungen bleiben, die die Rißausbreitung kontrollieren. Das ist für die geklebte Biegeprobe bei Raumtemperaturaushärtung gewährleistet. Mit zunehmendem Rißwiderstand des geprüften Werkstoffes nimmt der Einfluß der inneren Spannungen im Kleber auf die Rißausbreitungsmessungen ab. Die Überprüfung des Meßverfahrens an Glas als einem Material mit sehr geringem Rißwiderstand gewährleistet, daß man sich bei der Messung am Verbund auf der "sicheren Seite" befindet, da $R_{\text{Verbund}} > R_{\text{Glas}}$ ist. Außerdem sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Gln.(35) auch bei der Anwesenheit innerer Spannungen bestätigt wurde. Dies ist unmittelbar einleuchtend, da die inneren Spannungen das elastische Verhalten der Proben nicht verändern.

3.3. Mikroskopische und analytische Untersuchungsverfahren und quantitative Vermessung der Bruchfläche

3.3.1. Schliffuntersuchungen an VITA VMK 68 531*, Edelmetall-Legierungen und Verbund

3.3.1.1. Schliffherstellung

Mikroskopisch zu untersuchende Proben aus Keramik, Metall und dem Verbund wurden zunächst in einer low-speed-Säge (Isomet 11-1180, Fa. Buehler, Greenwood) getrennt, so daß die Untersuchungen das Volumen der Proben erfaßten und verfälschende Oberflächeneinflüsse vermieden wurden. Diese wurden dann in der Regel in Technovit 4071 (Fa. Kulzer, Wehrheim) eingebettet. Lediglich in den Fällen, in denen hohe Randschärfe des Schliffs gefordert wurde, wurde Technovit 4000 (Fa. Kulzer, Wehrheim) verwendet. Nachdem die Proben die üblichen metallographischen bzw. keramographischen Schleifbehandlungen durchlaufen hatten, wurden sie mit dem Schleif- und Poliersystem Technotron MM 800 (Fa. Kulzer, Wehrheim) zu Ende präpariert, das besondere Randschärfe und erheblich verkürzte Präparationsdauer gewährleistet. Bei der Keramik und dem Verbund zeichnete sich dieses System besonders dadurch aus, daß nur wenige Ausbrüche entstanden.

3.3.1.2. Ätz- und Kontrastier-Verfahren

Zur Gefügeentwicklung wurde die Keramik in 4%-iger Flußsäure geätzt, die den am geringsten säurebeständigen Teil der Keramik, den Leuzit, zuerst angreift. Vorversuche zeigten, daß eine Ätzdauer von 5 Sekunden zu einer guten Gefügeentwicklung führt. Da die Auflösung bei Keramik mit hohem Glasanteil auf Grund der diffusen Lichtstreuung begrenzt ist, wurden die Schlitte mit Gold bedampft.

Zur Trennung von Gefügebestandteilen des Metalls wurde die Interferenzschicht-Lichtmikroskopie verwendet. In einer Leitz-Kontrastierkammer (Fa. Leitz, Wetzlar) wurde auf die Probe bei verringertem Druck ($2-3 \cdot 10^{-2}$ mbar) in reiner Sauerstoffatmosphäre eine Eisenoxidschicht (Reineisenkathode) bei einer Spannung von 1 kV und einem Strom von 3 mA

reaktiv gesputtert, deren Dicke im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts liegt. Die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Gefügebestandteile und die Interferenzeigenschaften der Schicht führen zu einem Farbkontrast /96/. Beim Verbund wurde sowohl die Ätzung der Keramik als auch das Interferenzverfahren angewandt.

3.3.1.3. Mikroskopische Untersuchungsverfahren

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden in einem Auflichtmikroskop (Orthoplan, Fa. Leitz, Wetzlar) bis zu einer maximalen Vergrößerung von etwa 1000-fach durchgeführt. Für höhere Vergrößerungen wurde das REM (Fa. JEOL,), verwendet, das mit einem EDAX _ Zusatz (Energy-Dispersive Analysis of X-Rays) ausgerüstet war. Mit diesem wurden einzelne Gefügebestandteile analysiert, wobei das laterale Auflösungsvermögen je nach Ordnungszahl der untersuchten Elemente zwischen $0,6\mu\text{m}(\text{Au-Pt})$ und ca. $2\mu\text{m}(\text{Keramik})$ liegt.

3.3.2. Fraktographie

3.3.2.1. Rißverlaufsuntersuchungen im Querschliff

Für diese Untersuchungen wurden die Verbundproben bis zu einer relativen Rißlänge $x \approx 0,8$ angerissen (3.2.2.4.). Nach Entfernung der Verlängerungen wurden die Plättchen in Technovit 2004 zum Schutz beim Sagen eingebettet und anschließend mit einem Diamantsägeblatt (C 10 Z 75 Z 1002, Fa. Diamant Boart, Nürnberg) in einer Niedergeschwindigkeitssäge senkrecht zur Rißfront geteilt. Die beiden Hälften wurden wiederum in Technovit 2004 eingebettet und der in 3.3.1. beschriebenen Behandlung unterworfen. Die Betrachtung dieser Schriffe fand ausschließlich im Lichtmikroskop statt.

3.3.2.2. Mikroskopische und analytische Untersuchungen der Bruchfläche

Für die Untersuchung von Bruchflächen ist das REM wegen seiner hervorragenden Tiefenschärfe besonders geeignet, so daß es bevorzugt verwendet wurde. Begleitend wurde das EDAX zur Analyse von Gefüge-

bestandteilen der Bruchfläche eingesetzt. Die Keramikproben mußten für die Betrachtung im REM mit einer leitenden Schicht bedampft werden, wozu wegen der EDAX-Analysen meist Kohlenstoff verwendet wurde.

3.3.2.3. Quantitative Bruchflächenvermessung

Mit einem Rauhtiefenmeßgerät (Perthometer S6P, Fa. Perthen, Göttingen) erfolgte eine quantitative Vermessung der Bruchflächen von Verbundwerkstoffen. In einem Abstand von 0,25 mm wurden parallel zur Rißfront ungefilterte Rauheitsprofile aufgenommen. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Tastkopf (Radius der Diamantspitze ca. 3 µm) über die Probe bewegte, betrug 10^{-4} m/s. Die Proben befanden sich auf einem X-Y-Tisch (Fa. Oriel, Darmstadt), dessen X-Koordinate senkrecht zur Vorschubrichtung des Tasters lag. Eine Mikrometerschraube gestattete eine definierte Verschiebung der Probe. Abb. 14 zeigt den typischen Verlauf eines solchen Profils, aus dem der Profilrauheitsindex k_p und der Keramikanteil auf der metallseitigen Bruchfläche p_k entsprechend den in Abb. 14 angegebenen Beziehungen berechnet wurde. i_{prof} ist die wahre, l_p die projizierte Profillänge. Zur Definition der "Grenzflächenrauheit" (d.h. Rißverlauf in der Grenzzone) wurde eine Stelle der metallseitigen Bruchfläche vermessen, auf der lichtoptisch keine Keramik zu erkennen war. Die maximale Amplitude der Rauheit betrug dort ca. 2 µm. Die Ermittlung von k_p erfolgte durch den Rechner des Perthometers S6P direkt nach jeder Messung, von p_k manuell am Auswertetisch (MOP-AM02, Fa. Kontron, Nürnberg). Der Profilrauheitsindex k_p läßt sich nach El-Soudani /97/ in den Flächenrauheitsindex k_A umrechnen, der das Verhältnis zwischen wahrer und projizierter Bruchfläche angibt. Dieser Zusammenhang wurde von Wünschmann durch die Verwendung der Photogrammetrie bestätigt /98/. Die graphisch angegebene Beziehung zwischen k_p und k_A läßt sich im interessierenden Bereich durch die lineare Beziehung

$$k_p = 0,546 k_A + 0,454 \quad (49)$$

beschreiben. Über die Rißlänge a wird der jeweilige Wert $p_k(a)$ bzw. $k_p(a)$ dem aus dem Experiment mit langsamer Rißausbreitung gewonnenen Rißwiderstand $R(a)$ zugeordnet.

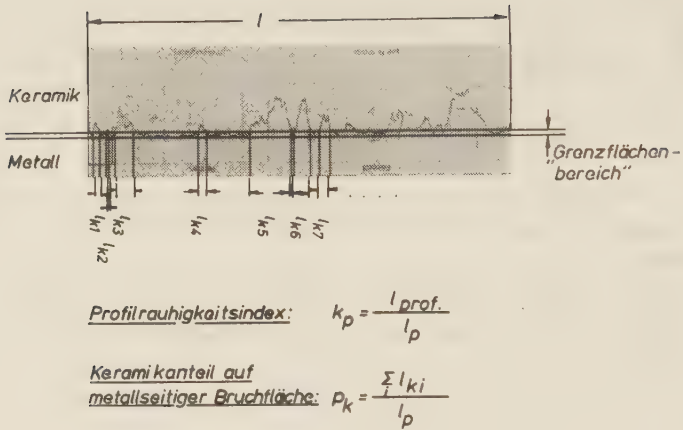


Abb.14: Rauigkeitsprofil einer Verbundbruchfläche und dessen Auswertung

Das Auflösungsvermögen des Meßverfahrens wird durch den Radius der Tastspitze des Diamanten begrenzt. Er eignet sich deshalb nur für Strukturen, deren charakteristische Größen (z.B. Korngröße) größer als 3µm sind. Dies ist im vorliegenden Fall erfüllt. Bei der Zuordnung zum Rißwiderstand ergeben sich zwei Fehlerquellen.

- Die Messung der absoluten Rißlänge ist am Perthometer mit einem Fehler von etwa 0,05 - 0,1 mm behaftet.
- Die Messung des Rißwiderstands erfolgt über ein Flächeninkrement während die Bestimmung von k_p und p_k auf einer linienhaften Messung beruht.

3.4. Oxidationsuntersuchung der Edelmetallaufbrennlegierungen

Die Oxidationsuntersuchungen wurden an den Legierungen A - D durchgeführt, deren Oberflächen jeweils auf drei verschiedene Arten präpariert wurden.

Präparation 1: Schleifen der Probenoberfläche mit 320 SiC-Papier.

Präparation 2: Metallographische Präparation bis zur abschließenden Politur auf der harten Scheibe des Technotron-Polier-Systems. Man erhält eine polierte, jedoch mit einzelnen Kratzern durchsetzte Oberfläche.

Präparation 3: Nach Präparation 2 wird eine Abschlußpolitur auf einem Samttuch bei 1µm-Diamantkörnung durchgeführt. Man erhält eine kratzerfreie, verformungsarme Oberfläche.

Die Proben wurden dann zunächst in Spiritus und dann in Essigsäuremethylester zur Reinigung geschallt. Die Glühbehandlungen, die in einem Silitrohfen (Fa. Heraeus, Hanau) durchgeführt wurden, sind in Tab.5 zusammengestellt. Die Proben wurden in einem Aluminiumoxid-Schiffchen in den vorgeheizten Ofen gegeben und nach Ablauf der Glühdauer an Raumtemperatur abgekühlt. Die Schwankungen der Temperatur, die mit einem NiCr-Ni Thermoelement gemessen wurden, waren kleiner 5°C. Die Legierung B (Präp. 1 und 3) wurde zusätzlich einer Glühbehandlung bei 960°C unter Schutzgas ($\text{Ar} + 10\% \text{H}_2, p_{\text{O}_2} \approx 10^{-16} \text{ mbar}$) unterworfen. Polierte (Präp.3), mit Keramik verblendete Proben von B, wurden bei 960°C entsprechend den in Tab.5 angegebenen Glühzeiten gebrannt, um die Entwicklung der Oxidstruktur unterhalb der Keramik verfolgen zu können.

Legierung	Oberflächen präparation	Glüh Temperatur / °C							
		750°C $t_{\text{ox}}=30\text{min}$	960°C						
			Glühdauer t_{ox} / h						
			0,1	0,5	3,33	8,5	20	30	40
A	3								
B	1								
	2								
	3								
C	1								
	2								
	3								
D	1								
	2								
	3								

Tab.5

Die Oberflächen der oxidierten Legierungsplättchen wurden im Lichtmikroskop und im REM betrachtet und interessante Details mit Hilfe des EDAX-Zusatzes analysiert (vgl. 3.3.1.3.). Die Bestimmung eines k_p -Wertes für die oxidierte Oberfläche mit dem Perthometer S6P (3.3.2.3.) diente zur Charakterisierung der Oberflächenveränderung während des Glühvorgangs.

Von den oxidierten und verblendeten Proben wurden Querschliffe entsprechend 3.3.1.1. hergestellt und im Lichtmikroskop bzw. REM betrachtet. Die Vermessung der Oxidzonenbreite erfolgte im Lichtmikroskop. Die Phasenanalyse mit EDAX im REM beschränkte sich auf Proben mit langer Glühdauer, da dort besonders große Oxidprodukte vorlagen und damit eine gleichzeitige Anregung der Matrix weitgehend vermieden werden konnte. Der Härteverlauf im Metall als Funktion des Abstandes von der Legierungsoberfläche d_0 wurde mit einem Mikrohärteprüfer (Fa. Leitz, Wetzlar), bei Prüflasten von 2p ($d_0 < 10\mu\text{m}$) bzw. 5p ($d_0 > 10\mu\text{m}$) unter Verwendung einer Vickers-Pyramide ermittelt. Aus ca. 7-10 Meßwerten für jeden Abstand d_0 errechneten sich Mittelwert und Standardabweichung der Vickershärte. Ein Teil der experimentellen Arbeiten wurde bei /99/ und /100/ durchgeführt.

3.5. Begleitende Untersuchungen zur Charakterisierung der Werkstoffe

3.5.1. Dichte

Die Dichte der gesinterten Keramikkörper (3.6.1.) wurde mit dem Auftriebsverfahren ermittelt. Bei der Bestimmung wurde die temperaturabhängige Dichte des Wassers unter Luftauftrieb ($\rho_L = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{g/cm}^3$) berücksichtigt, so daß eine Genauigkeit von 0,1% erreicht werden konnte.

3.5.2. Dynamische Messung der elastischen Konstanten

Die Ermittlung der elastischen Konstanten erfolgte nach der Förster'schen Resonanzmethode mit dem Elastomat 1.024 (Fa. Förster, Reutlingen). Eine genaue Beschreibung des Meß- und Auswertverfahrens findet sich bei /12/ bzw. /55/, so daß an dieser Stelle nur die erreichte Genauigkeit von ca. 0,5% angegeben wird. Diese kann jedoch nur erreicht werden, wenn die Schwankungen der Probengeometrie gering sind (deutlich kleiner 0,01 mm).

3.5.3. Dilatometermessungen

Die experimentelle Bestimmung der thermischen Längenänderung an den selbst hergestellten Keramik-Prüfkörpern (3.6.1.) wurde von der Firma Degussa, Wolfgang, Fachbereich Forschung Metall, in einem Dilatometer (Typ 402 E, Fa. Netzsch, Selb) dankenswerter Weise durchgeführt. Die Untersuchungen fanden an unterschiedlich hergestellten, rechteckigen Keramikprüfkörpern mit einem Querschnitt von ca. 4 x 3 mm statt. Die Länge schwankte zwischen 26 und 50 mm. Das untersuchte Temperaturintervall von 100°C - 670°C wurde (z.T. mehrmals) mit einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min oder 20 K/min durchlaufen.

3.5.4. Messung der inneren Spannungen des Verbunds bei Raumtemperatur

Die in der Literatur beschriebenen Meßverfahren zur Bestimmung thermischer Spannungen basieren hauptsächlich auf der Bimetall-Gleichung von Timoshenko /23/. Unterwirft man einen Bimaterialstreifen (Längen- zu Breitenverhältnis größer 5) mit $\alpha_K \neq \alpha_M$ einer Temperaturänderung ΔT , so verbiegt er sich (Abb.15a). Für kleine Durchbiegungen w gilt $r \approx r_M \approx r_K$ und $L_M = r_M d\varphi = r_K d\varphi = r d\varphi = L$. Es gilt /23,25/

$$r = \frac{h_n}{(\alpha_M - \alpha_K) \Delta T} = \frac{h_n}{\Delta \epsilon_{th}} \quad (50)$$

h_n ist der Abstand der beiden spannungsfreien, neutralen Fasern im Metall (M) bzw. in der Keramik (K).

$$h_n = \frac{2h}{3} + \frac{(E_M h_M^2 - E_K h_K^2)^2}{6h h_K h_M E_K E_M} \quad (51)$$

Eine neutrale Faser kann außerhalb der Probe liegen. Die thermischen Spannungen an der Grenzfläche der Keramik berechnen sich zu /25/

$$\sigma_{th,K} (GF) = E_K y_K / r \quad *) \quad (52)$$

$$*) \quad y_K = \frac{h_K}{2} - \frac{E_K \cdot h_K^3 + E_M h_M^3}{6h h_K E_K}$$

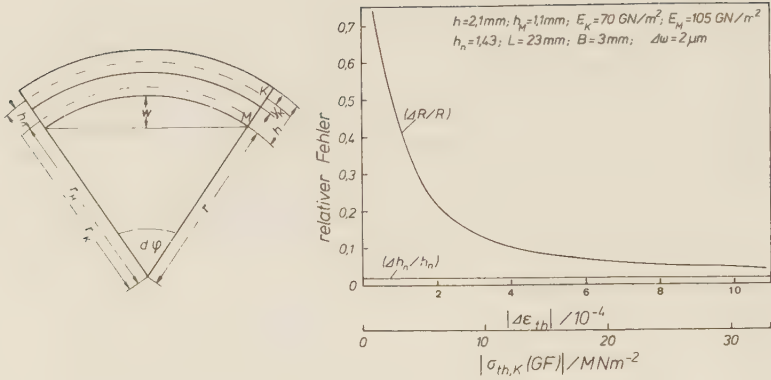


Abb.15.: a) Geometrie eines unter thermischer Belastung stehenden Bimaterialstreifens
b) Relativer Fehler der Radiusbestimmung bzw. der Geometrie als Funktion der Dehnungsdifferenz bzw. der thermischen Spannungen an der Keramikgrenzfläche

Die experimentelle Bestimmung des Krümmungsradius erfolgte mit dem Perthometer S6P. Die Abtastnadel wurde in Längsrichtung über die Probe geführt und am Perthometer-Registrierschreiber die Durchbiegung $w(L)$ aufgezeichnet. Für die Durchbiegungswerte hatte sich ein Meßbereich von $10\mu\text{m}/\text{cm}$ als optimal erwiesen. Nach Übertragung auf Millimeterpapier wurde der Maximalwert von w bestimmt. Entsprechend den geometrischen Gegebenheiten läßt sich r^* berechnen zu

$$2r^* = w + (L^2/4w) \quad (53)$$

Zur Bestimmung der durch reine thermische Belastung erzeugten Krümmung r muß die Restkrümmung des von der Keramik befreiten Metallstreifens *) abgezogen werden

$$r = r^* - r_M \quad (54)$$

*) Zur Ablösung der Keramik wurde der Verbund ca. 2 Tage in 40%-ige Flußsäure gelegt.

Als geometrieunabhängige Größe wurde die Differenz der thermischen Dehnungen zwischen Metall und Keramik ermittelt:

$$\Delta \epsilon_{th} = h_n / r = (\alpha_M - \alpha_K) \Delta T \quad (55)$$

$\Delta \epsilon_{th}$ ist positiv bei Zug, negativ bei Druckspannungen in der Grenzfläche der Keramik.

Der Fehler bei der Bestimmung von $\Delta \epsilon_{th}$ wird hauptsächlich durch die Meßgenauigkeit des Radius r bestimmt, während Einflüsse der Geometrie gering sind (Abb.15). Mit zunehmendem $\Delta \epsilon_{th}$ bzw. σ_{th} nimmt der relative Fehler stark ab. Für die angegebene Geometrie sind die $\Delta \epsilon_{th}$ entsprechenden Spannungen an der Keramik-Grenzfläche ebenfalls in Abb.15 angegeben.

3.6 Probenherstellung

Die Untersuchungen bei /20,21/ haben gezeigt, daß eine reproduzierbare Herstellung der Verbundproben mit der für die Bruchuntersuchungen notwendigen Geometrie nicht möglich ist, wenn, wie in der Praxis üblich, die Keramik als Schlicker auf die Edelmetall-Legierung aufgetragen wird. Deshalb wurde ein neues Herstellungsverfahren entwickelt, bei dem die Keramik in trockenem Zustand auf die Legierung gepreßt wird. Vorteile dieses Verfahrens sind

- Ersatz der manuell ausgeführten Auftragung und Verdichtung durch kontrollierbares Pressen der Keramik
- Vermeidung der Schlickerherstellung als weiteren, schwer kontrollierbaren Prozeß.

Die Herstellung der Probestäbchen aus Keramik erfolgte ebenfalls durch Trockenpressen. Eine hydraulische Presse, in die die Matrizen für die beiden Probenformen eingebaut wurden, diente zur Herstellung der Grünlinge. Die gepreßten Proben konnten durch den unteren beweglichen Stempel aus der Matrize ausgeworfen werden. In einem kommerziellen Aufbrennofen (Biodent Systemat, Fa. Wienand Söhne), der zusätzlich mit Temperaturmeßstellen versehen wurde, erfolgte die Trocknung und der Brand. Die Brennkammer konnte evakuiert werden ($p_L(\min) \approx 4$ mbar). Der Temperatur-Zeit-Verlauf für die zwei verwendeten Abkühlgeschwindigkeiten ist in Abb.16

zu sehen. Die langsame Abkühlung erfolgte bei eingefahrenem Brenntisch nach Ausschalten der Ofenheizung, während die schnelle Abkühlung nach Ausfahren des Brenntisches unterhalb der Ofenkammer stattfand.

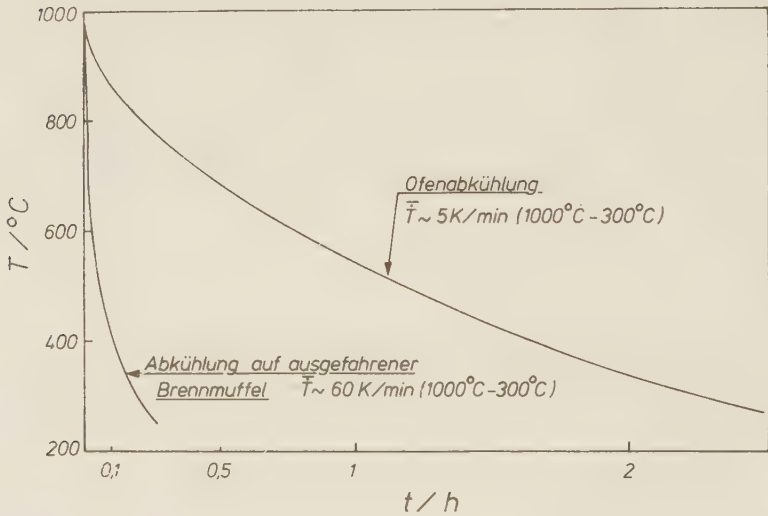


Abb.16. Temperatur-Zeit-Verlauf für die beiden verwendeten Abkühlgeschwindigkeiten bei der Keramik- bzw. Verbund-Herstellung

3.6.1. Optimierung der Keramikherstellung

Die Keramikstäbchen wurden hinsichtlich der Auswirkung der Herstellparameter untersucht, wobei die Erreichung einer hohen Dichte bzw. geringen Porosität angestrebt wurde. Das Keramikpulver wurde im Anlieferungszustand verpreßt.

Preßdruck p : Für $35 < p / (\text{MN m}^{-2}) < 75$ konnten gleich gute Ergebnisse erzielt werden, während für $p > 75 (\text{MN m}^{-2})$ eine bevorzugte Bildung von großen Poren in bestimmten Bereichen der Probe beobachtet wurde. Die Proben wurden im weiteren Verlauf mit $p = 68 \text{ MN/m}^2$ hergestellt.

Brenntemperatur: Die Dichte bleibt zwischen $940 < T_B/^\circ\text{C} < 980$ praktisch konstant, während sie für $T > 980^\circ\text{C}$ abfällt. (Abb.17a).

Abkühlgeschwindigkeit: Eine erhöhte Abkühlgeschwindigkeit führt zu einer verringerten Dichte der Keramik (Abb.17a). Glas, das ein Hauptbestandteil der Keramik ist, kontrahiert bei langsamer Abkühlung stärker (vgl.2.2.1.) und führt folglich bei sonst gleichen Bedingungen zu höherer Dichte.

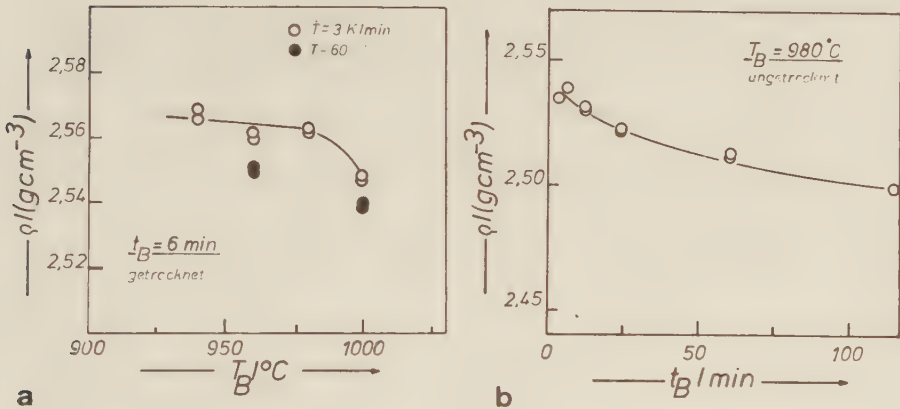


Abb.17: Einfluß der a) Brenntemperatur und b) Brenndauer auf die Dichte der Keramik

Brenndauer/ t_B : Mit zunehmendem t_B fällt die Dichte ab. (Abb.17b). Ursache hierfür ist das Wachstum der unter Innendruck stehenden Poren bei verringertem Druck im Ofenraum *) (vgl. "Luftdruck beim Brennen"), was durch das Auftreten von großen Poren bei langen Brenndauern bestätigt wird.

Trocknen: Die Trocknung des Keramikpulvers hat keinen Einfluß auf die Dichte. Demhingegen führt eine 15-minütige Trocknung des gepreßten Grünlings zu einer Erhöhung von ρ (vgl. Abb.17a und b.).

Luftdruck beim Trocknen und Brennen: Sowohl die Evakuierung während des gesamten Trocken- und Brennprozesses als auch dessen Durchführung an Luft

*) während $2/3 t_B$ wird der Ofen evakuiert

führt zu einer geringen Dichte und hohen Porosität. Aus diesem Grund wurde der Einfluß des Luftdrucks beim Trocken- und Brennprozeß untersucht.

In Abb.18a ist ρ gegen die Temperatur T_E aufgetragen, bis zu der die Probe, ausgehend von 400°C unter Vakuum aufgeheizt wurde. Bei T_E wurde 15 min gehalten, belüftet, auf T_B aufgeheizt und zehn Minuten gebrannt. Bei $T_E = T_B = 960^\circ\text{C}$ wurde unter Vakuum aufgeheizt und ohne Haltezeit zehn Minuten gebrannt. Nicht die Haltezeit bei einer bestimmten Temperatur, sondern die Evakuierung während des Aufheizens auf T_B erhöht die Dichte. Abb.18b zeigt ρ in Abhängigkeit von der Evakuierungszeit t_E , wobei t_E von Beginn der Evakuierung bei eingefahrenem Brennträger in den vorgeheizten Ofen gerechnet wird. T_B wird nach etwa eineinhalb Minuten erreicht. Die geringste Dichte erhält man, wenn man nicht, die größte, wenn man nur während des Aufheizens evakuiert. Für $t_E > 1,5$ min nimmt ρ leicht ab. Diese Ergebnisse können folgendermaßen verstanden werden:

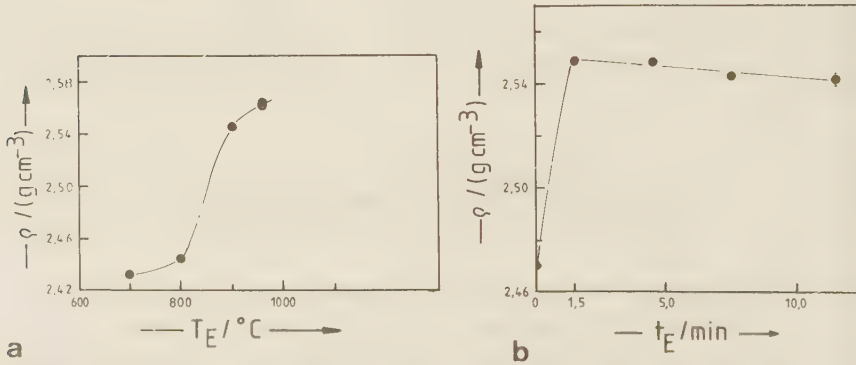


Abb.18: Dichteabhängigkeit von der Evakuierung beim Aufheizen bzw. beim Brennen. a) $T_B = 960^\circ\text{C}$; b) Haltezeit bei T_E unter Vakuum: 15 min; $t_B = 10$ min (Luft)

Beim Aufheizen steigt der Druck des in den Hohlräumen des Grünlings eingeschlossenen Gases (Luft oder Wasserdampf). Druckausgleich erfolgt, solange die Poren eine Verbindung mit der Umgebung besitzen, wobei verrin-

gerter Luftdruck der Umgebung zu einer stärkeren Entleerung der Pore führt. Bei Annäherung an T_B verschließen sich wegen der Abnahme der Glas-Viskosität zunehmend die Verbindungskanäle, so daß eine weitere Temperaturerhöhung zum Druckanstieg in den Hohlräumen und dadurch zum Porenwachstum durch viskose Verformung des umgebenden Glases führt; ρ nimmt ab. Vakuum bei T_B unterstützt dieses Wachstum, da weniger Arbeit gegen den Außendruck geleistet werden muß (Abb.18b, 17b). Die katastrophalen Folgen von eingeschlossenem Gas zeigt Abb.19 im Vergleich zu einer gut gebrannten Probe. Diese Probe wurde an Luft auf T_B aufgeheizt und anschließend unter Vakuum gebrannt. Eine gut verdichtete porenarme Keramik wird erhalten, wenn

- i) evakuiert wird, solange die Porenkanäle nicht verschlossen sind
- ii) der Ofen belüftet wird, sobald kein Gas mehr aus der Probe entweichen kann. Da der Innendruck p_i der Poren kleiner bzw. höchstens gleich dem Außendruck ist, können die Poren nicht wachsen; eine Schrumpfung ist bei $p_i < p_a$ möglich.

Außerdem verringert eine 15 minütige Trocknung des Grünlings bei 600°C und eine kurze Brenndauer die Porosität, auf die die Abkühlgeschwindigkeit jedoch keinen Einfluß hat.



Abb.19 Keramik-Probe: oben:Vakuum während des Aufheizens auf T_B
unten:Vakuum bei T_B nach Aufheizen bei
normalem Luftdruck

In Abb.20 ist der dynamisch ermittelte E-Modul unterschiedlich hergestellter Keramikproben als Funktion der Dichte aufgetragen. Der Verlauf läßt sich durch eine Gerade beschreiben. Dies kann so interpretiert werden, daß die unterschiedlichsten Herstellparameter (s.o.) lediglich zu einer Veränderung der Dichte führen, während sich der kristalline- bzw. Glasphasen-Anteil kaum ändert

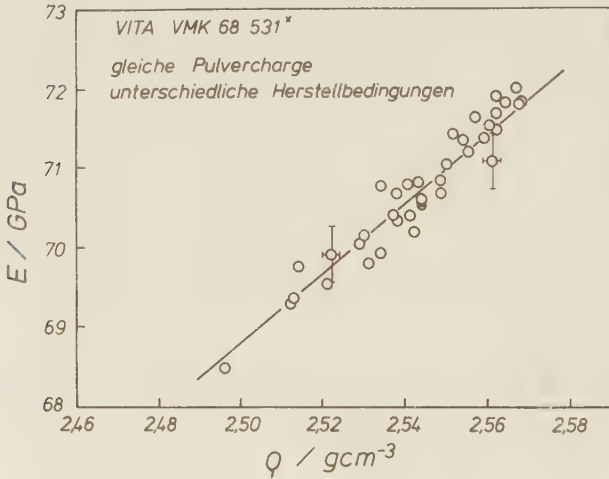
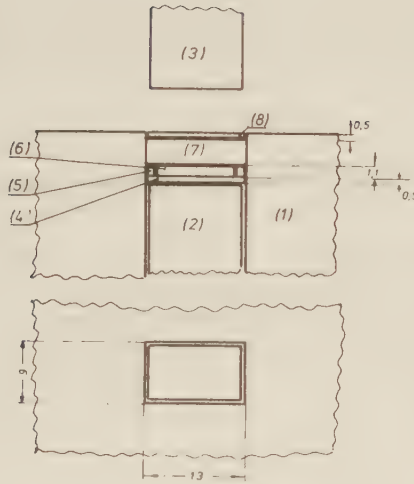


Abb.20: E-Modul als Funktion der Dichte für Proben mit unterschiedlichsten Herstellbedingungen

3.6.2. Optimierung der Verbundherstellung

3.6.2.1. Herstellung des Grünlings

Wegen der Schwindung der Keramik beim Brand mußte die Keramik auf die Legierungsplättchen (10 x 7 x 1,1 mm) mit Übermaß aufgebracht werden, was schließlich zu einer komplexen Preßanordnung in der Matrice führte. Dies soll nun kurz beschrieben werden (Abb.21).



- (1)Matrize; (2)unterer- (3)oberer Stempel
(4)Al₂O₃-Plättchen; (5) Rahmen aus Leg. B
(6)Leg.-Plättchen (10×7×1,1mm)
(7)VMK 68-531[®]-Pulver; (8) Pt-Blech

Abb.21: Preßvorrichtung zur Verbundherstellung

In die Matrize (1) auf den unteren Stempel (2) wird ein 0,5 mm dickes Al₂O₃-Plättchen (4) (12,9 x 8,9 mm) gelegt, das als Probenträger für den Verbund dient und gleichzeitig das Herunterschieben der gepreßten Probe ohne Berührung des Verbunds von dem unteren Stempel erlaubt. Darauf wird das Legierungsplättchen gelegt. In den Raum zwischen Legierung und Matrize werden Stäbchen aus Legierung B mit 1,1 mm Höhe eingepaßt, die als Rahmen das Plättchen umschließen. Dies ist notwendig, um

- beim Pressen eine ungleichmäßige Verdichtung der Keramik an den Seiten des Legierungs-Plättchens zu verhindern
- ein unbehindertes Schrumpfen der Keramik beim Brennen zu gewährleisten. Würde die Keramik am Rand überstehen, käme es zu Rissen bzw. Abhebungen von der Legierungs-Unterlage (Abb.22).

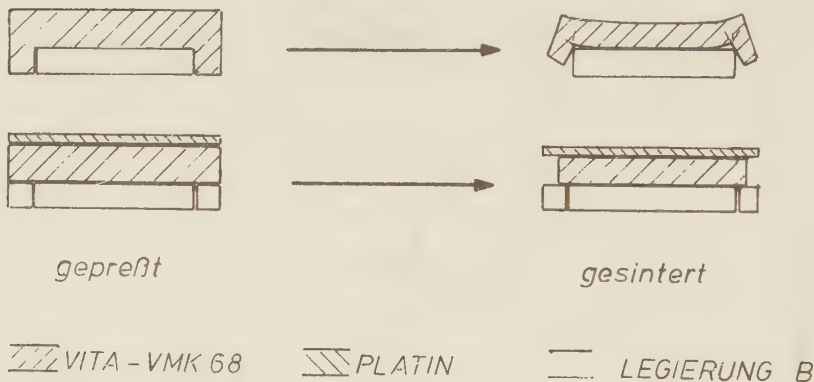


Abb.22:

Auf diese Anordnung wird das Keramikpulver in die Matrize gefüllt. Auf die glattgestrichene Keramik wird ein Pt-Blech (leicht eingefettet, damit keine Haftung zwischen Pt und Keramik entsteht) mit den Abmessungen der Matrize gelegt. Das Blech gewährleistet eine gleichmäßige Temperatur an der Keramikoberfläche und verhindert beim Brennen bzw. beim Abkühlen das Aufwölben der Keramik am Probenrand. Diese Anordnung wird dann verpreßt. Mit dem unteren Stempel (2) wird der Grünling aus der Matrize ausgestoßen und auf einen Pt-Brennträger geschoben.

3.6.2.2. Weiterverarbeitung des gepreßten Grünlings

Der Grünling wird auf dem Brennträger in die Brennkammer des Aufbrenn-Ofens gegeben und dort 15 min bei 600°C getrocknet. Anschließend wird unter Vakuum bis auf T_B aufgeheizt und dort unterschiedlich lange ge-

halten. Es werden analog der Herstellung der Keramikproben wahlweise zwei Abkühlgeschwindigkeiten verwendet (Abb.16). Das Pt-Blech kann nach dem Brennen wie eine Folie abgezogen werden. Die Rahmen haften wegen der Schrumpfung (Abb.23) der Keramik nur noch mit einer geringen Fläche und lassen sich leicht entfernen. Die weitere Bearbeitung erfolgt entsprechend 3.2.3.2.

3.6.2.3. Einfluß des Preßdrucks

In einem Experiment mit kontrollierter Rißausbreitung wurde der mittlere Rißwiderstand $\bar{R}^*$ (3.2.,/20,21/) unter Verwendung der geklebten Biegeprobe (Abb.8) in Abhängigkeit vom Preßdruck ermittelt. ($v_T = 5 \mu\text{m}/\text{min}$, Geometrie wie /20,21/). Abb.23 zeigt den Verlauf $\bar{R}(p)$, der im Bereich von $210 < p /(\text{MN}/\text{m}^{-2}) < 240$ ein Maximum erreicht. Zur Herstellung der Verbundproben wurde in dieser Arbeit stets $p = 210 \text{ MN}/\text{m}^{-2}$ verwendet.

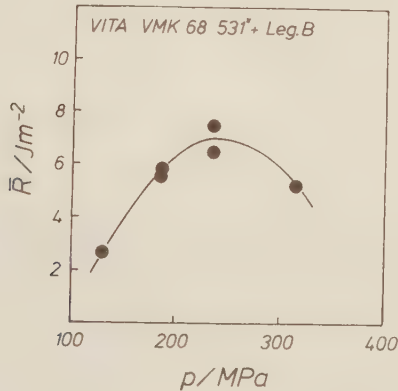


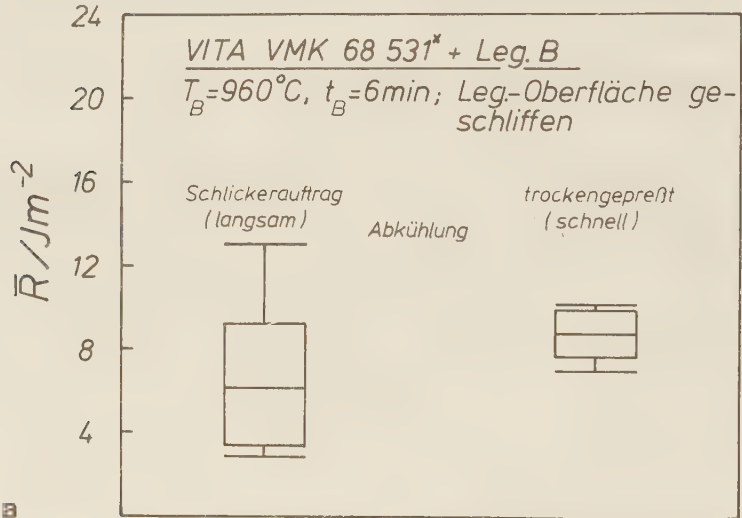
Abb.23: Einfluß des Drucks beim Pressen des Grünlings auf die Festigkeit der Grenzzone des gebrannten Verbunds

3.6.2.4. Vergleich zwischen dem Verbund mit Schlickerauftrag (SA) bzw. Trockenpressen (TP) der Keramik

In Abb.24a sind die Ergebnisse aus /20/ und die der $\bar{R}$ -Messung an trocken-gepreßten Verbund mit Mittelwert, Standardabweichung und max. Streuung eingezeichnet. Die Brennbedingungen sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Der Übergang von SA zum TP führt zu einer Erhöhung des Mittelwerts

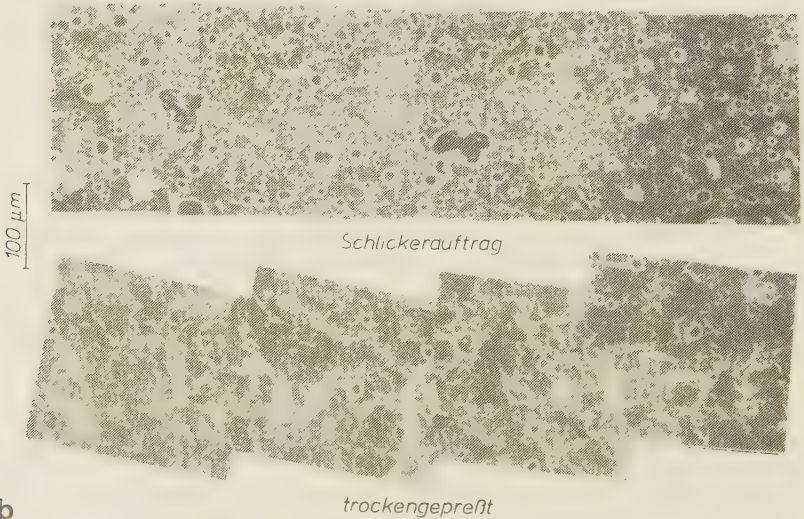
$$*) \bar{R} = \frac{1}{a - a_0} \int_a^a R da$$

von $\bar{R}$ von $6,2 \text{ J/m}^2$ auf $8,8 \text{ J/m}^2$. Gleichzeitig nimmt die Standardabweichung von 45% um mehr als zwei Drittel auf 13% ab. Den Werten der SA liegen vierzehn, bei TP elf Messungen zugrunde. Der Vergleich der Bruchflächen zeigt außerdem eine starke Abnahme der Grenzflächenporosität (Abb.24b).



a

Legierung B I Vita VMK 68 531*



b

Abb.24: Vergleich von mit Schlickerauftrag bzw. durch Trockenpressen hergestellten Verbundproben: a) $\bar{R}$ der Grenzzone; b) Grenzflächenporosität

Das Ziel, die Reproduzierbarkeit der Verbundherstellung zu verbessern, wurde durch die Anwendung des Trockenpreßverfahrens erreicht. Die stark verringerte Streuung erlaubt nun auch Eigenschaftsänderungen, die durch variierende Herstellparameter verursacht werden und deren Ausmaß größer 10% von $\bar{R}$ beträgt, zu erfassen.

3.6.3. Präparation der Legierungsoberflächen vor dem Verblenden

Zur Schaffung definierter Verhältnisse an der Grenzfläche wurde die zu verblendende Oberfläche stets bearbeitet. Die Rauigkeit wurde durch folgende Bearbeitungsmethoden variiert:

- metallographische Politur wie Präparation 3, Abschnitt 3.4.
- metallographische Politur bis Diamantkörnung 15 μ m
- Schleifen der Oberfläche mit 320 SiC-Papier, Schleifrichtung parallel zur Schmalseite des Legierungsplättchens
- Sandstrahlen.

Die Oberflächen wurden mit Essigsäuremethylester gereinigt und anschließend mit der Keramik verblendet. Ein Teil der Proben wurde vor dem Verblenden bei 960°C oxidiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Oxidationsverhalten von Edelmetallaufbrennlegierungen mit geringen Anteilen unedler Bestandteile

Den geringen Mengen oxidierbarer Bestandteile ($c(\text{HOB}) \approx 3 \text{ Gew.-%}$), die den Edelmetallaufbrennlegierungen als sogenannte Haftoxidbildner (HOB) beigelegt werden, wird eine wichtige Rolle bei der Haftentstehung zwischen Metall und Keramik zugeschrieben. (2.1.2.). Zum besseren Verständnis der Haftmechanismen erscheint es hilfreich, die Vorgänge und die Ergebnisse der Oxidation dieser HOB zu kennen. Aus diesem Grund wurden die oxidierten (verblendeten und unverblendeten) Legierungsplättchen hinsichtlich der Art und Morphologie der entstandenen Oxide untersucht. Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, wird unter Glühung stets die Glühbehandlung an Luft verstanden.

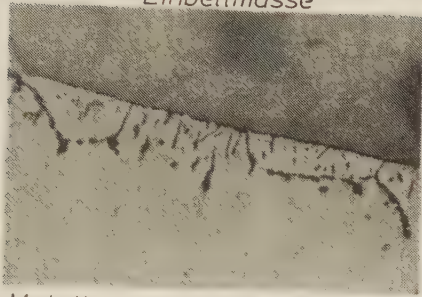
4.1.1. Unverblendete Legierungsplättchen (Leg.B)

4.1.1.1. Oxidzone und Oxidationsprodukte

Die Oxidation der Legierung B an Luft bei 960°C findet auf Korngrenzen und im Volumen der äußersten Körner statt (Abb.25a), während eine äußere Oxidschicht nicht beobachtet wird. Die Phasenanalyse der Oxidprodukte zeigt, daß es sich um Zinnoxid, Indiumoxid und Eisenoxid*) handelt. Man findet sowohl Bereiche, in denen die Oxide (mit der EDAX-Analyse nicht mehr trennbar) nebeneinander vorliegen, als auch Gebiete einer reinen Oxidphase. Stark eisenoxid-haltige Bereiche sind deutlich durch einen Graukontrast vom In- und Sn-reichen Oxid zu trennen (Abb.25b + c). Eine systematische Anordnung der Oxide bezüglich des Abstands von der Grenzfläche konnte nicht festgestellt werden.

*) Der Sauerstoff konnte mit dem EDAX-System nicht nachgewiesen werden. Sowohl die Härteprüfung großer Ausscheidungen ($\text{HV} \approx 1000$) als auch röntgenographische Untersuchungen an ähnlichen oxidierten Legierungen /36-40/ bestätigen, daß es sich um Oxide handelt.

Einbettmasse



Metall

20 μm

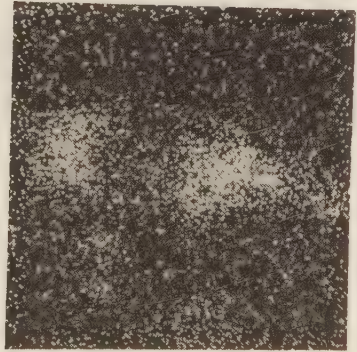
- Abb.25) a) Randschicht einer oxidierten Probe der Legierung B ($T_{ox} = 960^{\circ}C$, $t_{ox} = 200$ min Oberfläche poliert)
- b) Innerees Oxid einer 22h ge-
glühten Probe
- c) Fe-Röntgenverteilung an der
gleichen Stelle wie b)
- d) extremer Querschliff der
Oxidationszone bei Leg.B
($T_{ox} = 960^{\circ}C$, $t_{ox} = 30$ min)

a

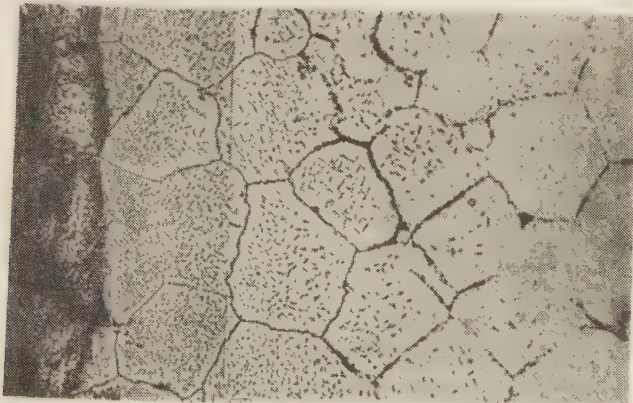


2 μm

b



c



20 μm

d

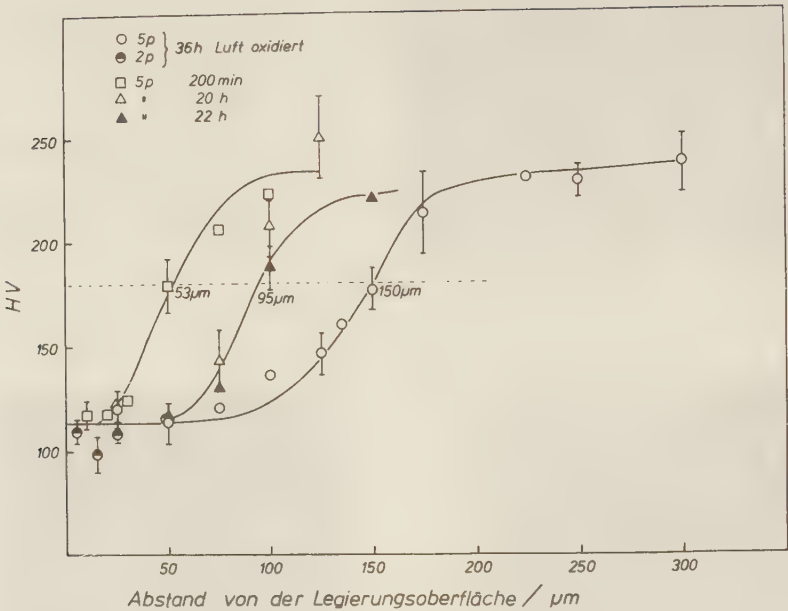


Abb.26: Abfall der Mikrohärtigkeit in der Randschicht der Legierung B für verschiedene Oxidationsdauern bei $T_{\text{ox}} = 960^\circ\text{C}$

Die im Verhältnis zur Legierungskonzentration starke Anreicherung der Elemente Sn, In und Fe setzt eine Diffusion der HOB vom Innern der Legierung zur Randschicht voraus, die dort mit dem angebotenen Sauerstoff reagieren und als Oxid ausgefällt werden. Abb.26 zeigt den Verlauf der Mikrohärtigkeit mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche für verschiedene Oxidationszeiten. Der Abfall der Härte ist auf die Absenkung der Konzentration der in der Matrix gelösten Unedelmetalle zurückzuführen, so daß deren Beitrag zur Mischkristallhärtung verlorenggeht. Mit steigender Oxidationszeit verschiebt sich die Entleerungszone weiter in die Legierung hinein, wobei festzustellen bleibt, daß diese stets deutlich größer ist als die Zone oxidischer Auscheidungen. Dies bedeutet, daß sich die HOB in der Randschicht der Probe anreichern. Analog der Entleerungszone wandert die Oxidzone mit zunehmender t_{ox} in die Legierung. Abb.27 zeigt die Tiefe der Oxidzone bzw. der HOB Entleerungszone (als charakteristi-

sche Größe für d wurde der Abstand des Profils bei $(HV(\max) - HV(\min))/2$ verwendet (Abb.26)) in Abhängigkeit von $\sqrt{t_{ox}}$. Für beide Größen ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wobei nochmals die geringere Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidzone auffällt.

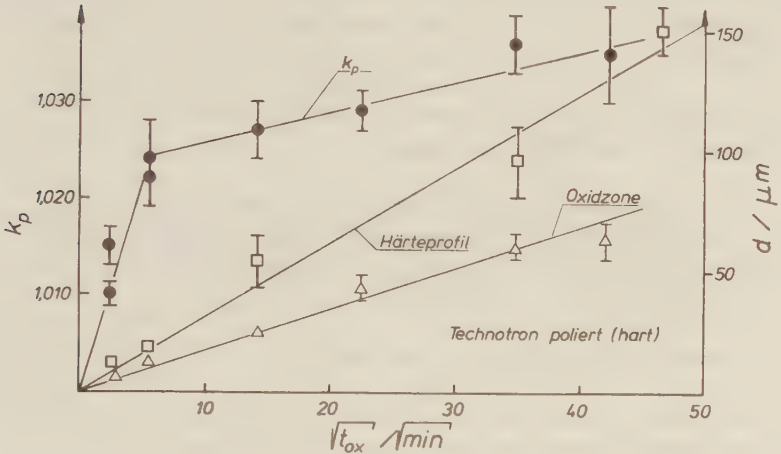


Abb.27:Wachstum der HOB-Entleerungszone und der Oxidzone und Veränderung der Oberflächenrauigkeit bei Legierung B mit zunehmender Oxidationsdauer (Präp.2, $T_{ox} = 960^\circ C$)

Die Geschwindigkeit mit der sich die Oxide auf Korngrenzen in die Legierung verschieben, ist größer als im Volumen. Dies ist die Ursache dafür, daß

- nur das erste Korn der Randschicht der Legierung eine Volumenbelegung aufweist. Bei längeren t_{ox} werden die herandiffundierenden Unedelmetalle durch die Oxidation auf querliegende Korngrenzen abgefangen (Abb.25a)
- oxidfreie Kornsäume entstehen (Abb.25d). Wegen der schnelleren Oxidation diffundieren die Unedelmetalle aus den Randschichten der Körner parallel zur Oberfläche an die Korngrenzen, wobei die Breite der entleerten Zone mit der Ein-

dringtiefe zunimmt. Die oxidfreien Säume entstehen nicht an jedem Korn, was darauf schließen läßt, daß die Oxidationsgeschwindigkeit nicht auf allen Korngrenzen gleich ist. Dies wird durch die unterschiedlich starke Oxidbelegung verschiedener Korngrenzen untermauert.

Durch einen extremen Querschliff (Schleifebene in sehr kleinem Winkel zur Legierungsoberfläche) kann eine starke Spreizung der Oxidationszone erreicht werden (Abb.25d). Der Abbildung ist zu entnehmen, daß

- die Oxide auf den Korngrenzen und im Kornvolumen mit zunehmender Eindringtiefe dicker werden
- die Anzahl der Oxide im Volumen mit zunehmender Eindringtiefe stark abnimmt. (Dies bedeutet im Hinblick auf die Verbindung Metall/Keramik eine Vielzahl von Verankerungspunkten für die Dentalkeramik an der Oberfläche der Legierung)
- die Korngrenze vollständig oxidiert wird.

Man beobachtet, daß neben den Oxiden auf Korngrenzen auch einige im Volumen direkten Kontakt zur Oberfläche besitzen (Abb.25a). Es wird angenommen, daß alle Oxide im Volumen in Verbindung mit der Oberfläche stehen, d.h. die Oxide wachsen von der Oberfläche in die Legierung hinein. Daß diese Verbindung relativ selten beobachtet wird, ist in der Form der Oxide begründet:

- sie wachsen nicht exakt senkrecht zur Oberfläche in die Legierung hinein
- sie sind im Bereich der Oberfläche der Legierung sehr dünn und werden erst mit zunehmender Eindringtiefe dicker (Abb.25d).

Deshalb wird häufig nur ein Teil des Oxids geschnitten, wobei die Schnittwahrscheinlichkeit mit zunehmender Eindringtiefe zunimmt.

Es wird der Eindruck der isolierten Oxidteilchen vermittelt.

Abb.25a ist außerdem zu entnehmen, daß die vorher polierte Oberfläche

deutlich aufgeraut ist. Die Punkte, an denen das Oxid mit der Gasatmosphäre in Kontakt ist, befinden sich in Vertiefungen der Legierungsoberfläche. Verursacht wird die Aufrauung durch Diffusion der Edel-

metalle aus der Oxidzone zur Oberfläche, die wegen des höheren Platzbedarfs der

inneren Oxide zum Volumenausgleich stattfinden muß. Die zu Beginn der Oxidation gebildeten Oxide werden ihre Lage an der ehemaligen Phasengrenze Legierung/Luft während der weiteren Oxidation nicht ändern, während die Phasengrenze Legierung/Luft nach außen verschoben wird. Die Anlagerung des Edelmetalls erfolgt offensichtlich vorwiegend an der metallischen Oberfläche, während die Verbindung Oxid/Luft aufrechterhalten wird.

4.1.1.2. Oberflächenveränderung während der Oxidation

Die Oxidation der Legierung B führt zu einer Aufrauhung der vorher strukturlosen, polierten Oberfläche (Abb.28a+b). Die mit Teilchen belegten Korngrenzen sind gut sichtbar, während die Kornflächen eine raue Struktur und dunkel erscheinende Vertiefungen aufweisen. Auch auf den Kornflächen wird vereinzelt die Bildung von Teilchen beobachtet, wobei besonders die Aufreihung entlang Präparationsfeldern (Schleifspuren) auffällt. Die EDAX Analyse der einzelnen Oberflächenbereiche zeigt (Abb.28c-f):

- Die Teilchen auf Korngrenzen, Kornflächen und Schleifspuren bestehen ausschließlich aus Edelmetallen* (Au, Pt, Pd) (Edelmetallteilchen kurz EMT).
- An Korngrenzen und Tripelpunkten ist eine starke Anreicherung von Sn, In und Fe vorhanden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in (4.1.1.1.), wo der Kontakt der Oxide auf den Korngrenzen mit der Atmosphäre beobachtet wurde
- Unterhalb der Teilchen und in den Vertiefungen liegen ebenfalls HOB vor (vgl.4.1.1.1.).

Die rauen Kornmitten sind gegenüber den glatten Kornsäumen erhöht. Letztere treten besonders ausgeprägt im Bereich von Lunkern, also Gebieten hoher Oxidationsgeschwindigkeit der Korngrenzen, auf. Der

*) Durch die Analyse von reinem Gold konnte gezeigt werden, daß der Si-Peak auf die Anregung des Si-Detektors durch den starken Goldpeak zurückzuführen ist.

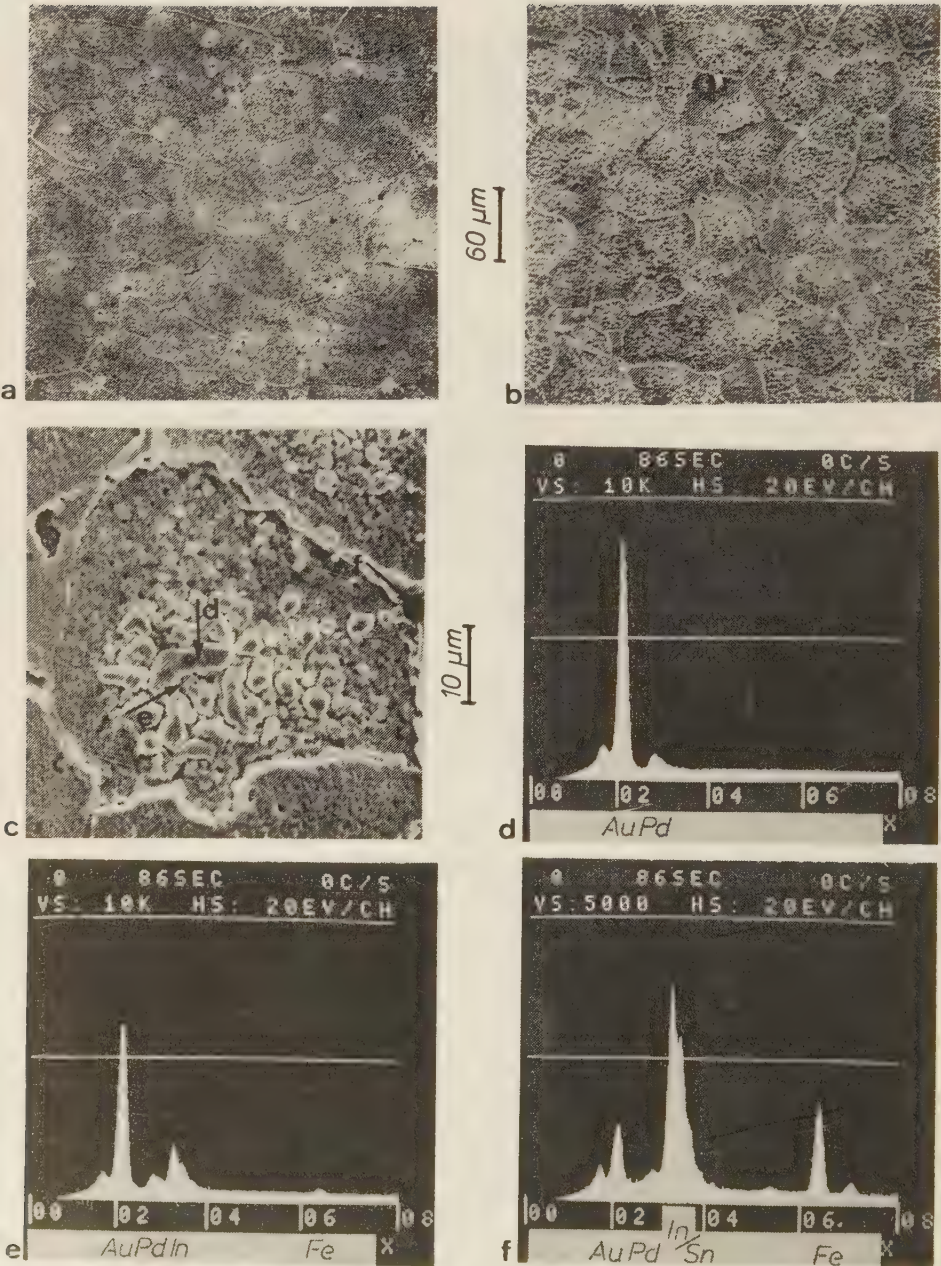


Abb.28: Oxidierte Oberfläche einer vorher polierten Probe der Leg.B ($T_B = 960^\circ\text{C}$;

a) $t_{ox} = 6 \text{ min}$; b) $t_{ox} = 200 \text{ min}$; c) $t_{ox} = 200 \text{ min}$)

d-f.) EDAX-Analysen an den in c) markierten Stellen

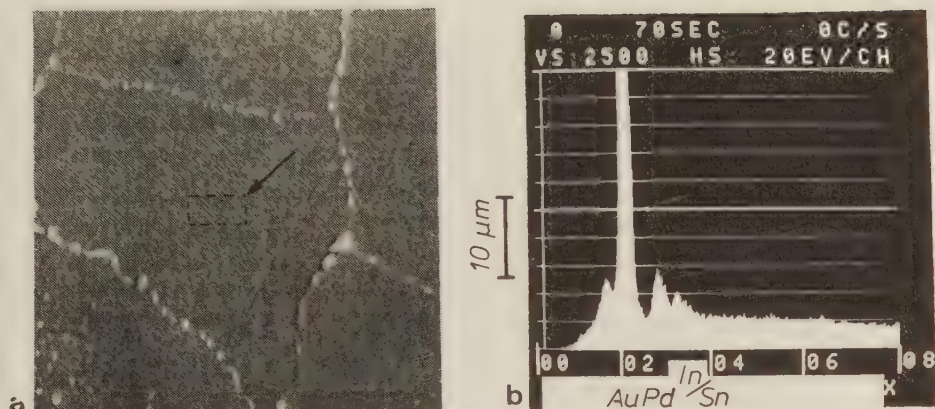
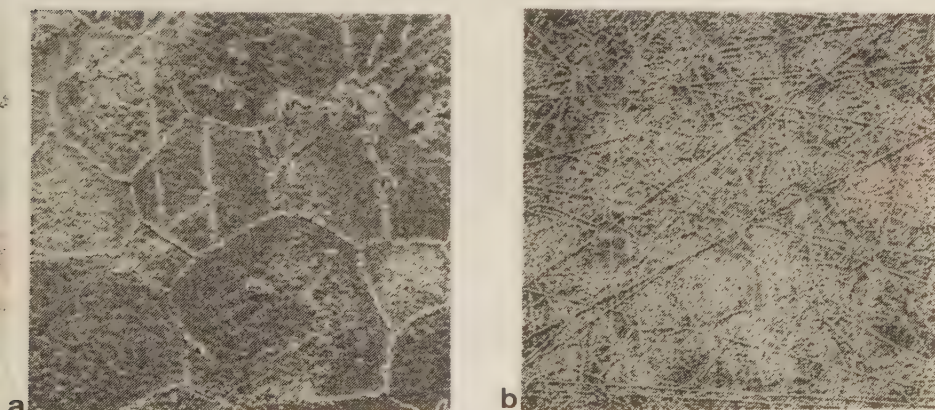


Abb.29: a) Oxidierte Legierungsoberfläche (vorher poliert), $T_{\text{ox}}=700^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{ox}}=30\text{min}$
 b) EDAX-Fächensanalyse im gekennzeichneten Bereich von a)



50 µm

Abb.30: Einfluß der Oberflächenpräparation auf die Morphologie der oxidierten Oberfläche:

- a) Präparation 1 ("gut poliert")
- b) Präparation 2 ("schlecht poliert")
- c) Präparation 3 (geschliffen)

Unterschied zwischen den beiden Bereichen wird mit zunehmender Oxidationsdauer stärker (Abb.28 a u.b). Ursache ist die erhöhte Oxidationsgeschwindigkeit auf Korngrenzen, die zu einer Verarmung der Kornsäume an HOB führt und somit dort eine weitere Oxidation verhindert (vgl.4.1.1.1.). Mit zunehmender Glühdauer erscheinen diese Bereiche im Lichtmikroskop metallisch blank, so daß vermutet werden kann, daß die dort zu Beginn der Oxidation gebildeten kleinen Oxide durch eine gleichmäßig aufwachsende Metallschicht verdeckt werden. Die Kornmitten bestehen teilweise aus Metall, doch sind diese wegen der Lichtstreuung an der rauhen Oberfläche im Lichtmikroskop dunkel. Aus den Beobachtungen in 4.1.1.1. und den obigen Ergebnissen kann man folgern, daß Gebiete stärkerer innerer Oxidation durch eine erhöhte Rauigkeit und eine verstärkte Anlagerung von Edelmetallen an der Oberfläche zu erkennen sind. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß zu Beginn der Oxidation die Bildung der Oxide zunächst an allen Stellen der Oberfläche in gleicher Weise erfolgt. Dies bestätigen Beobachtungen an einer Probe, die bei 700°C an Luft geglüht wurde (Abb.29a). Wegen der geringen Temperatur laufen dort die Oxidationsvorgänge verlangsamt ab. Man erkennt auch an den Kornsäumen eine gleichmäßige Verteilung der Vertiefungen, in denen sich die Oxide befinden. Eine Analyse im Bereich der Kornflächen bestätigt die Anwesenheit von Sn und In. An den Kornsäumen von kurzoxidierten Proben ($t_{ox} = 6\text{min}$) wird bei hoher Vergrößerung ebenfalls die Bildung einer mikrorauen Oberfläche mit Vertiefungen beobachtet.

Die Morphologie der EMT ließ zunächst die Beteiligung einer schmelzflüssigen Phase bei der Entstehung vermuten, was aufgrund des Phasendiagramms Gold/Zinn /101/ und der vorliegenden Konzentrationen*) möglich erscheint. Zwei experimentelle Befunde widerlegen dies:

- a) Die Glühung bei 700°C an Luft, bei der ein Aufschmelzen der Legierung ausgeschlossen werden kann, führte ebenfalls zur Bildung der EMT (Abb.29a)
- b) Bei der Glühung der Probe bei 960°C unter Schutzgas ($\text{Ar}+10\% \text{H}_2$), bei der entsprechend dem Zersetzungsdruck der Oxide ($p_{\text{O}_2}^{\circ}(\text{Sn}) \approx 10^{-15}\text{mbar}$ /102/ als Oxid mit der negativsten Reak-

*) speziell im Bereich von Seigerungen an den Kornrändern

tionsentalpie σ^0) keine Oxidation stattfindet, entstehen keine EMT. Es wird zwar die Bildung sehr kleiner Partikel beobachtet, doch haben diese eine vollkommen andere Morphologie und sind Sn- und In-reich.

Aus b) folgt, daß sich EMT nur dann bilden, wenn gleichzeitig eine Oxidation der HOB im Innern der Legierung erfolgt.

Die bevorzugte Entstehung der EMT an Schleifspuren (Abb.28) deutet darauf hin, daß deren Bildung an verformten Bereichen der Oberfläche bevorzugt stattfindet. Abb.30 zeigt das Ergebnis einer Oxidationsglühung bei 960°C an unterschiedlich oberflächenbehandelten Legierungsproben (Präparation 1-3, 3,4). Während bei der gut polierten Probe (Präp.3) die EMT-Bildung hauptsächlich auf Korngrenzen beschränkt ist, sind die Körner der schlechtpolierten (Präp.2) mit vielen diskreten EMT bedeckt. Die durch die EMT-Belegung deutlich hervortretenden Schleifspuren überziehen die gesamte Oberfläche.

Bei der geschliffenen Probe sind die einzelnen nicht mehr zu trennenden EMT zu einem Edelmetallnetz zusammengewachsen, in dessen Maschen die Haftoxide sitzen. Abb.31 zeigt ein solches Netz bei höherer Vergrößerung mit den an der gleichen Stelle aufgenommenen Röntgen-Verteilungsbildern von In/Sn und Gold. Die in der Oberfläche gespeicherte Verformungsenergie hat also einen deutlichen Einfluß auf die Bildung der EMT, doch zeigen zwei weitere Ergebnisse, daß die Verformungsenergie nicht die alleinige Triebkraft sein kann:

- Die geglühte, geschliffene Oberfläche einer unedelmetallfreien Legierung (Leg.A) weist keine EMT bzw. kein Edelmetallnetz auf
- Nach der Glühung der geschliffenen Probe der Legierung B bei 960°C unter Schutzgas ($\text{Ar}+10\%\text{H}_2$) wurden ebenfalls keine EMT bzw. kein Edelmetallnetz beobachtet.

Es kann festgestellt werden, daß die gespeicherte Verformungsenergie der Oberfläche die Bildung der EMT begünstigt. Ohne gleichzeitige Oxidation im Innern der Legierung entstehen sie jedoch nicht.

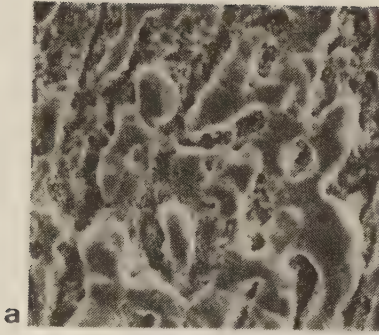
In Abb.28a+b ist zu erkennen, daß die Rauhmigkeit mit zunehmender Oxidationsdauer zunimmt. Zur quantitativen Beschreibung der Rauhmigkeit wurde für die unterschiedlich lange geglühten Oberflächen mit dem Rauhtiefenmeßgerät der Profilrauhmigkeitsindex k_p bestimmt, der in Abb.27

über $\sqrt{t_{ox}}$ aufgetragen ist. Zu Beginn ($t_{ox} < 30$ min) steigt die Rauigkeit stark an, während sie für $t_{ox} > 30$ min relativ langsam zunimmt. Der Verlauf deutet darauf hin, daß zwei Mechanismen bei der Bildung der rauen Oberfläche beteiligt sind, wobei der deutlich schnellere Prozeß zu Beginn der Oxidation schon nach kurzer Zeit an Wirksamkeit verliert.

4.1.2. Glühbehandlung an verblendeten Proben (Leg.B)

Die Glühung einer verblendeten, nicht voroxidierten Probe an Luft bei 960°C führt zur Bildung einer Oxidschicht zwischen der Legierung und der aufgesinterten Keramik, die auf einem extremen Querschliff über die Grenze Metall/Keramik durch die starke Spreizung der Grenzzone gut sichtbar gemacht werden kann (Abb.32). Der gute Kontrast der sonst kaum von der Keramik zu unterscheidenden Schicht wurde durch die Verwendung des Interferenzverfahrens (3.3.1.2.) erreicht. Beim Aufbrennen hat sich außerdem eine Zone innerer Oxidation gebildet, die am Beginn des Brennprozesses durch Reaktion mit dem im gepreßten Pulver vorhandenen Sauerstoff entsteht. Die Breite der inneren Oxidzone (z.B. bei $t_B = 200$ min ca. $3\mu m$) ist deutlich kleiner als bei unverblendeten, sechs Minuten geglühten Probe (ca. $6\mu m$), d.h. schon bei einer Brenndauer $t_B < 3$ min ist der Sauerstoff im Pulver aufgebraucht. Mit zunehmendem t_B wächst die Schicht und erreicht nach $t_B = 40$ h eine Dicke von etwa $10\mu m$ (Abb.33). Während die Oxidschicht mit der Keramik eine zerklüftete, aber fehlerfreie Kontaktzone bildet, ist der Übergang zum Metall, das nur eine geringe Rauigkeit aufweist, abrupt. Die EDAX-Analyse in der Oxidschicht weist als Hauptbestandteile Zinn und Indium aus, während Eisen nur vereinzelt zu finden ist. Demhingegen zeigen die wenigen inneren Oxide eine hohe Konzentration an Eisen.

Verblendet man eine bereits voroxidierte Probe, so tritt die Bildung der Oxidschicht zwischen Metall und Keramik erst nach einer Inkubationszeit t_{Bi} ein. Die Entleerungszone, die bei der Voroxidation an der Randschicht gebildet wird (vgl. 4.1.1.), muß von den HOB, die aus dem Innern der Legierung zur Grenzfläche Metall/Keramik diffundieren, zunächst überwunden werden. Da der Diffusionsweg zur Grenzfläche deutlich weiter ist als zur Reaktionsfront der inneren Oxidbildung (vgl. Abb.26), ist die Inkubationszeit t_{Bi} größer als die Voroxidationsdauer t_{ox} . Dies bedeutet, daß beim Brennen einer voroxidierten, verblendeten Legierung für $t_B < t_{ox}$ keine Oxidschicht zwischen Metall und Keramik zu erwarten ist.



a



b

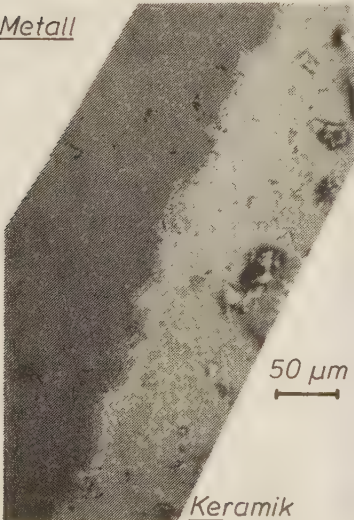
6 μm

Abb. 31 a) Edelmetallnetz auf einer geschliffenen Oberfläche der Legierung B mit Au- (b) und Sn/In- (c) Röntgenverteilungsbild



c

Metall

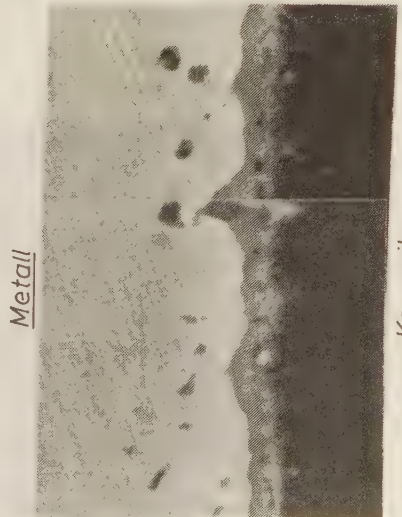


50 μm

Keramik

Abb.32 Extremer Querschliff über die Grenze Metall/ Keramik $T_B = 960^\circ\text{C}$
 $t_B = 200 \text{ min}$,
Interferenzschichtverfahren

3 μm



Metall

Keramik

Abb.33: Oxidschicht zwischen Metall und Keramik nach $t_B = 40\text{h}$

Die Untersuchung von extremen Querschliffen unter Verwendung der Interferenzschicht-Lichtmikroskopie zeigt, daß für $t_B < t_{ox}$ der Phasenübergang Keramik-Haftoxid unterhalb der Metalloberfläche stattfindet. (Abb.34). Dies entspricht wiederum den Beobachtungen in 4.1.1., daß die Kontaktstellen der Oxide mit der Luft in Vertiefungen der Legierungs Oberfläche liegen.

Keramik

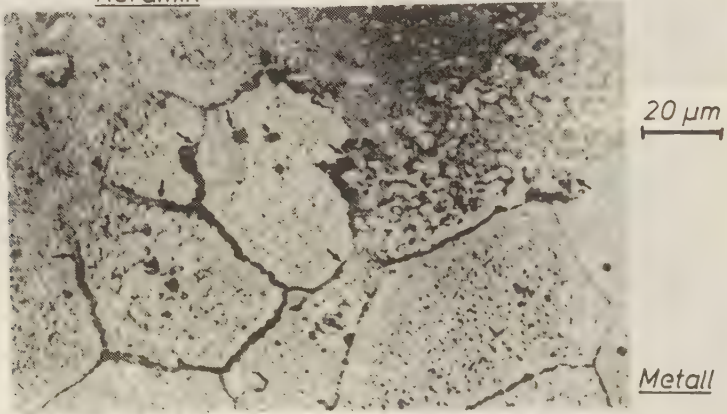


Abb.34: Übergangszone Metall/Keramik einer 200 min vor-oxidierten, verblendeten Probe der Legierung B. Kontraststeigerung durch Interferenzaufdampfschicht

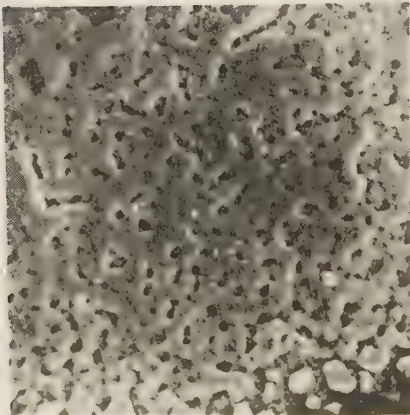


Abb.35 Oxidteilchen in den Vertiefungen einer oxidierten Legierungs-oberfläche (Leg.B)

4.1.3. Diskussion der Oxidation bei Edelmetall-Aufbrennlegierungen

4.1.3.1. Die innere Oxidzone

Innere Oxidation eines Legierungsbestandteils B' in einer Legierung A'B' tritt immer dann auf, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind /38,39,103,104/

- i) geringe Konzentration bzw. geringe Beweglichkeit von B' in der Leg. A'B'
- ii) hinreichend negative freie Standardbildungsenthalpie ΔG° für das Oxid B'O, wobei zusätzlich $|\Delta G(B'O)| \gg |\Delta G(A'O)|$ sein muß. Diese Bedingung beinhaltet ein kleines Löslichkeitsprodukt L_p von B'O
- iii) hohe Sauerstofflöslichkeit in der Legierung A'B'

a) Sauerstofftransport:

Während die Bedingungen i) und ii) für die untersuchte Legierung erfüllt sind, ist die Löslichkeit von Sauerstoff in Goldlegierungen mit hohem Goldgehalt bekanntermaßen gering /38,39,103/. Somit ist bei der verwendeten Edelmetallaufbrennlegierung keine innere Oxidation zu erwarten. Wie die Ausführungen in 4.1.1. zeigen, findet sie dennoch statt, so daß der Sauerstoff auf eine andere Art zur Reaktionsfront gelangen muß als bei "normaler" innerer Oxidation. Ohno et al. /38,39/, die ähnliche hochgoldhaltige Legierungen untersuchten, schlugen als Mechanismus für den Sauerstofftransport zur Reaktionsfront die Diffusion entlang der Phasengrenzen vor, die sehr schnell abläuft und durch die die herandiffundierenden HOB vor Erreichen der Legierungsoberfläche abgefangen werden. Auch bei der hier untersuchten Legierung erscheint eine Diffusion über Phasengrenzen bzw. das Oxid als einzige Möglichkeit, Sauerstoff an die Reaktionsfront zu transportieren. Zwei experimentelle Ergebnisse untermauern diese Anschauung:

- Die Oxide wachsen bevorzugt an Korngrenzen, wobei die Korngrenzen vollständig mit dem Reaktionsprodukt belegt sind

- Die Oxide auf Korngrenzen und im Volumen stehen mit der Oberfläche in Verbindung.

Für die weitere Betrachtung ist es unerheblich, ob der Sauerstoff über die Phasengrenze Oxid/Metall bzw. Oxid/Oxid oder durch das Oxid diffundiert. Wegen der geringen Größe der Oxidkörner von $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$ (Abb.35) ist das Verhältnis Phasengrenzfläche/Oxidvolumen sehr groß, so daß der erste Mechanismus wahrscheinlicher ist.

b) Wachstum der Oxidzone

In diesem Abschnitt wird ein Mechanismus für die innere Oxidation von Edelmetall-Legierungen vorgeschlagen, dem folgende Voraussetzungen zu Grunde liegen:

- i) Die Sauerstoffdiffusion zur Reaktionszone findet entlang der Phasengrenzen bzw. im Oxid, jedoch nicht im Metall, statt (siehe a)).
- ii) Der Diffusionsstrom j_0 des Sauerstoffs zur Phasengrenze Legierung/Oxid sei größer als der Diffusionsstrom $j_{(\text{HOB})}$ der Haftoxidbildner, m.a.W. der Antransport des Sauerstoffs an die Phasengrenze Metall/Oxid ist hinreichend schnell.
- iii) Die HOB diffundieren zum Sauerstoff an der Phasengrenze Metall/Oxid. Diese Voraussetzung ist notwendig, da der Sauerstoff nur bis zu dieser Stelle gelangen kann. Zusammen mit ii) führt dies zu einer Anreicherung der Haftoxidbildner in der Randschicht.
- iiii) Die Diffusion des Edelmetalls aus der Reaktionszone (Volumenausgleich!) sei hinreichend schnell*)

Unter diesen Voraussetzungen ist die Diffusion der HOB zur Reaktionszone zeitbestimmend. Der zeitliche Ablauf des Oxidwachstums ist in Abb. 36 schematisch dargestellt. Ausgangszustand ist eine polierte

*) In der folgenden Diskussion wird die Diffusion des Goldes an die Oberfläche nicht weiter betrachtet, die wegen der Volumenzunahme durch die Oxidbildung stattfinden muß und zur Aufräuhung der Oberfläche führt. (Hierzu 4.1.3.2.).

Oxidationsmechanismus bei EAL B (Schemabild)
(ohne Berücksichtigung der Au-Diffusion nach außen)

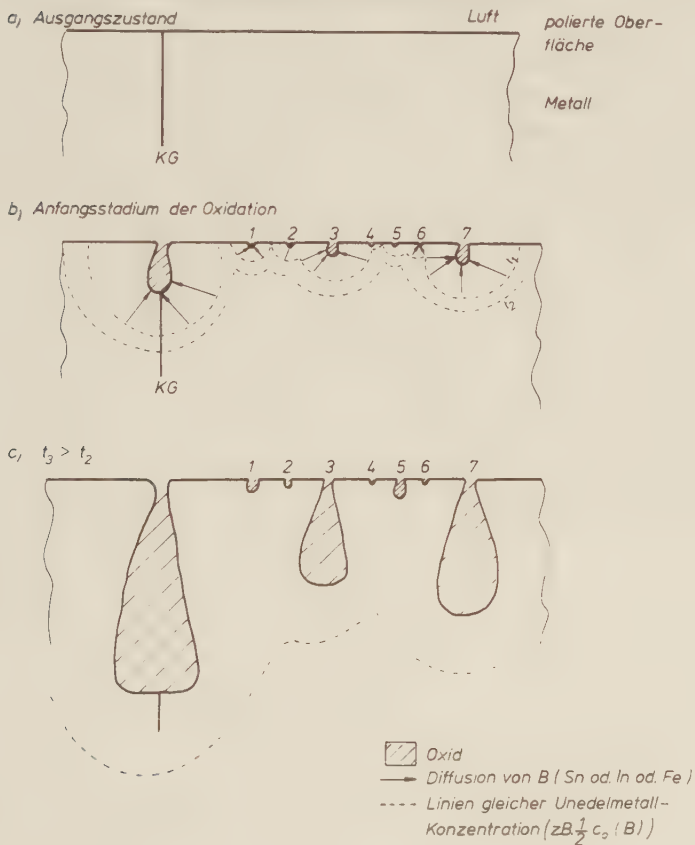


Abb.36: Schematische Darstellung der inneren Oxidation bei Leg.B mit steigender Oxidationsdauer

Oberfläche (Abb.36a). Bei Beginn der Oxidation reagiert das an der Oberfläche vorhandene Unedelmetall mit dem Sauerstoff. Oxidkeime bilden sich bevorzugt an Störstellen der Oberfläche (z.B. an Korngrenzen), da dort die Keimbildungsarbeit am geringsten ist. Auf den Kornflächen entstehen ebenfalls Oxidkeime, doch wird dieser Vorgang aufgrund der erhöhten KB-Arbeit verzögert einsetzen. In der Umgebung der Keime verarmt die Legierung an Unedelmetallen.

Die gebildeten Oxidkeime wachsen. HOB diffundieren aus der Umgebung zur Phasengrenze Oxid/Metall, wo sie mit dem Sauerstoff reagieren. Die Oxide wachsen in die Legierung hinein, wobei sie gleichzeitig breiter werden. Wegen der bevorzugten Keimbildung an Korngrenzen ist die Oxidation zu einem Zeitpunkt t_1 dort weiter fortgeschritten als im Kornvolumen. Die mechanisch präparierte Oberfläche ist dafür verantwortlich, daß auch auf den Kornflächen Orte mit unterschiedlicher Keimbildungsarbeit vorliegen, d.h. daß auch im Kornvolumen zum Zeitpunkt t_1 Oxide unterschiedlicher Größe und Eindringtiefe existieren. Die Situation zum Zeitpunkt t_1 ist in Abb.36b dargestellt. Die gestrichelten Linien sind Orte gleicher HOB-Konzentration (z.B. $1/2 c_0$, c_0 : Ausgangskonzentration von HOB in der Legierung) und beschreiben die Ausdehnung der Diffusionszonen um die Oxide. Die HOB bewegen sich stets in Richtung des größten Gradienten der Konzentration, d.h. stets senkrecht zu den gestrichelt eingezeichneten Linien /104/ (s.Pfeile in Abb.36b). Dies führt dazu, daß sich die Diffusionshöfe der großen Oxide unterhalb der kleinen, später entstandenen, ausbreiten und so den Zustrom der HOB unterbrechen. Da die Oxide nur dann weiter wachsen können, wenn HOB an deren Phasengrenze zum Metall diffundieren, ist das Wachstum der kleinen Teilchen damit beendet (z.B. Oxid Nr.6 in Abb.36b zum Zeitpunkt t_2). Zum Zeitpunkt $t_3 \gg t_2$ ist die in Abb.35c dargestellte Oxidverteilung zu erwarten, die auch experimentell beobachtet wird (4.1.1.1.). Der vorgestellte Mechanismus ist in der Lage, die mit zunehmender Eindringtiefe der Oxidzone zunehmende Breite der an Oxiden verarmten Kornsäume, die zunehmende Größe der Ausscheidungen auf Korngrenzen und im Kornvolumen und deren abnehmende Anzahl zu erklären.

Wie ist aber dann bei verblendeten Proben die Bildung der Oxidschicht außerhalb des Metalls zu verstehen?

Zu Beginn des Aufbrennvorgangs ist in dem gepreßten Pulver noch genügend Sauerstoff vorhanden, so daß die innere Oxidation entsprechend dem oben geschilderten Mechanismus ablaufen kann. Die Verdichtung der Keramik

bei der Brenntemperatur führt dazu, daß der Sauerstoff nicht mehr ungehindert zur Metalloberfläche gelangen kann. Dies hat zur Folge, daß dort die Konzentration an Sauerstoff stark abfällt. Der Gradient der Sauerstoffkonzentration zwischen Metalloberfläche und Reaktionsfront der inneren Oxidation wird kleiner und dementsprechend auch der Diffusionsstrom $j_0 = -D_0 \text{grad } c_0$. Die Bedingung ii) ist nicht mehr erfüllt. Die Konzentration der HOB im Bereich der zu Beginn der Oxidation gebildeten inneren Oxidzone steigt deshalb an.*) Da (nach einer Inkubationszeit t_{B1}) an der Phasengrenze Metall/Keramik genügend HOB vorliegen, wird der durch die Keramik herandiffundierende Sauerstoff sofort oxidiert. An der Phasengrenze stellt sich ein Sauerstoffpartialdruck entsprechend dem Zersetzungsdruck der reaktivsten HOB ein (solange dieses in genügender Konzentration vorliegt). Der zeitbestimmende Schritt bei der Oxidation verblendeter Proben ist also nicht mehr die Diffusion der HOB, sondern der Transport des Sauerstoffs durch die aufgebrannte Keramik. Die Oxidationsgeschwindigkeit wird bei verblendet gebrannten Proben folglich verringert sein.

4.1.3.2. Entstehung der Edelmetallteilchen an der Legierungsoberfläche

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, daß die EMT nur entstehen, wenn innere Oxidation stattfindet. Je stärker die Verformung der Oberfläche ist, desto mehr EMT entstehen. Die Bildung über den schmelzflüssigen Zustand konnte ausgeschlossen werden (4.1.1.2.). Ein Abdampfen der Edelmetalle über verformten Bereichen und eine Wiederabscheidung über unverformten Legierungsbereichen unter Gewinn der Differenz der freien Enthalpie $\Delta G = G(\text{verf.}) - G(\text{unverf.})$, also die Entstehung über die Gasphase, konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, da die HOB-freie geschliffene Legierung keine EMT-Bildung zeigt (4.1.1.2.). Folglich kann die Teilchenbildung nur durch Festkörperdiffusion getragen werden. Die Oxidation der HOB im Inneren der Probe führt zu einer Volumenzunahme mit der eine Verzerrung des Matrixgitters verbunden ist. Damit die Oxidation voranschreiten kann, muß von der Reaktionsfront Au, Pt und Pd zur Oberfläche wandern und dort angebaut werden. An Stellen besonders starker Verformung (z.B. Schleifspuren) kann wegen der hohen Versetzungskonzentration und $D_{\text{V}} \gg D_{\text{Vol}}$ Kurzschlußdiffusion stattfinden, /105/ so daß dort ein besonders hoher Transportstrom erreicht werden kann. Sowohl die Beobachtung, daß Teilchen bevorzugt an Schleifspuren gebildet werden, als auch die Tatsache, daß selbst bei gut polierten Proben

*) Die Härte an verblendeten Proben im Randbereich der Legierung ist deutlich höher als bei nicht verblendeten (bei gleicher Glühdauer), d.h. die Konzentration an HOB ist ebenfalls höher.

an Korngrenzen (hier: $D_{KG} \gg D_{Vol}$, Kurzschlußdiffusion) solche Teilchen entstehen, spricht für diesen Mechanismus. Der Verlauf von $k_p (\sqrt{t_{ox}})$ (Abb.27) widerspricht ebenfalls nicht den obigen Ausführungen. Die Kurzschlußdiffusion und damit die lokale Teilchenbildung kann nur stattfinden, solange die Versetzungen nicht durch Erholungsvorgänge ($T_{ox} \sim 0,87 \cdot T$ (solidus)) abgebaut werden. Der "Knick" in der Kurve deutet den Übergang von Kurzschlußdiffusion zur Volumendiffusion an, womit eine gleichmäßige Anlagerung der Edelmetallatome an der Oberfläche und eine geringere Zunahme der Rauigkeit mit t_{ox} verbunden ist. Die elastische Verzerrung des Metall-Gitters durch die gebildeten Oxide im Innern der Legierung ist somit die treibende Kraft für die EMT-Bildung, während die Verformung der Oberfläche den Fluß der Edelmetallatome lediglich "kanalisiert".

4.1.4. Vergleichende Untersuchungen an zwei weiteren Legierungen

Die Oxidationsuntersuchungen ($T_{ox} = 960^\circ\text{C}$, $t_{ox} = 30$ min) an den Legierungen C und D (Tab.3) erbrachten folgende Ergebnisse:

- Beide Legierungen zeigen innere Oxidation. Die Breite der Oxidationszone ist bei beiden deutlich kleiner als bei Legierung B, die von Leg.C wiederum kleiner als die von Leg.D. (Abb.37). Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Ohno et al., die bei hochgoldhaltigen Legierungen, die nur Sn /39/ bzw. nur In /38/ enthalten, eine äußere Oxidschicht finden. In einer weiteren Untersuchung an einer Edelmetall-Legierung mit etwas geänderter Edelmetall-Zusammensetzung und nur In als HOB /40/ finden sie jedoch ebenfalls innere Oxidation, was die Empfindlichkeit des Oxidationsverhaltens auf eine geänderte Legierungszusammensetzung veranschaulicht.
- Die Verformung der Oberfläche führt analog Leg.B zu einer verstärkten Bildung von EMT. Im Gegensatz zu Leg.B treten die EMT jedoch auch auf der gut polierten Oberfläche auf (Abb.38).

Aus den Beobachtungen wird geschlossen, daß der Oxidationsmechanismus bei allen drei Legierungen (B-D) gleich ist. Die unterschiedliche Breite der Oxidzone ist auf die unterschiedlichen Einzelkonzentrationen und die Diffusionskoeffizienten der Elemente Sn und In zurückzuführen. (Tab.3,6).

Eine höhere Konzentration an HOB und ein größerer Diffusionskoeffizient führt zu einer stärkeren Anreicherung des Oxides in der Randschicht, bei weiterer Steigerung evtl. zur Bildung einer äußeren Oxidschicht /103/. Da bei den Legierungen C und D ein reines Oxid entsteht, ist auch eine geänderte Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes zu vermuten. Die Schichtdicke der Sn-haltigen Legierung ist kleiner als die der In-haltigen, da $D_{\text{Sn}} > D_{\text{In}}$ (Tab.3).

Element	Sn	In	Fe	Au
$D/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ in Au bei $T=960^\circ\text{C}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$2,08 \cdot 10^{-8}$	$0,33 \cdot 10^{-8}$	$0,34 \cdot 10^{-8}$

Tab.6: Daten für Sn, In und Au aus /106/, für Fe aus /107/

Die Verformung führt auch bei Leg.C und D zu einem vermehrten Teilchenwachstum, da lokalisiert an Versetzungen eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit entlang Kurzschlußpfaden ermöglicht wird.

Die Eindringtiefe der Oxidationszone ist im Gegensatz zu Leg.B sehr gering, wobei gleichzeitig sehr große Oxidteilchen gebildet werden. Dies führt zu großen Verzerrungen (hoher Gradient im mechanischen Potential) bei sehr kurzen Diffusionswegen. In unmittelbarer Umgebung der Oxide kann deshalb eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit erwartet werden, was ebenfalls zu der lokalen Bildung von EMT führt.

4.1.5. Zusammenfassung der Oxidationsuntersuchung

Die Glühung der untersuchten Legierungen B-D an Luft bei 960°C führt zur Bildung einer inneren Oxidzone, wobei die Oxide (SnO_2 , In_2O_3 , FeO oder Fe_2O_3 oder Fe_3O_4) auf Korngrenzen und im Kornvolumen vorliegen. Die Ausdehnung der Oxidzone hängt (neben Glühdauer und -Temperatur) von der Konzentration und dem Diffusionskoeffizienten der beteiligten HOB ab, wobei eine Steigerung von beiden zu einer Verringerung der Eindringtiefe der Oxidation führt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Diffusion der HOB aus dem Innern der Legierung zur Reaktionsfront.

Ursache für die Bildung der Edelmetallteilchen und die Aufräuhung der Oberfläche ist die innere Oxidation, die eine elastische Verzerrung des Metallgitters bewirkt und somit ein Gradient des mechanischen Potentials zwischen

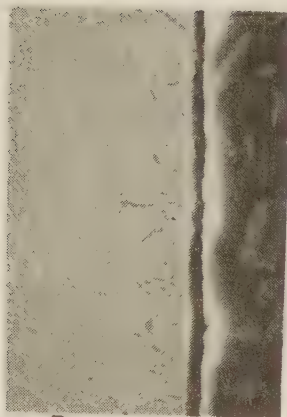
Reaktionsfront und Legierungsoberfläche entsteht. Edelmetallatome (Au, Pt, Pd) diffundieren zur Oberfläche und lagern sich dort an. Die mechanische Verformung der Randschicht ermöglicht eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit entlang Kurzschlußpfaden und begünstigt somit die lokalisierte Bildung der EMT z.B. an Schleifspuren.

Bei verblendeten Proben ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation die Diffusion des Sauerstoffs durch die Keramik zur Metalloberfläche, was zur Bildung einer Oxidschicht zwischen Metall und Keramik führt. Die Oxidationsgeschwindigkeit verblendeter Proben ist dementsprechend langsamer.

4.1.6. Konsequenzen des Oxidationsverhaltens der Legierungen für den Übergang Metall/Keramik

In Abschnitt 2.1.2. wurde die in der Literatur allgemein akzeptierte Auffassung dargelegt, daß Haftoxide die Verbindung zwischen Metall und Keramik verbessern, wobei als Bindungsmechanismen die chemische Reaktion bzw. die Interdiffusion aufgeführt werden /36,37,42-44/. Voraussetzung hierfür ist der Kontakt zwischen Oxid und Keramik, wobei, häufig ohne direkten Beweis, die Bildung einer Oxidschicht auf der Legierungsoberfläche bei der Voroxidation angegeben wird, die ihrerseits im Metall verankert ist. Die hier dargestellten Oxidationsuntersuchungen zeigen jedoch, daß bei der Voroxidation (zumindest bei den untersuchten Legierungen*) keine äußere, geschlossene Oxidschicht vorliegt, so daß die Beteiligung der Haftoxide nochmals genauer betrachtet werden muß.

*) Die Untersuchungen von Ohno et al./38-40/ an Edelmetall-Legierungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen, daß in den seltensten Fällen eine äußere Oxidschicht vorliegt.



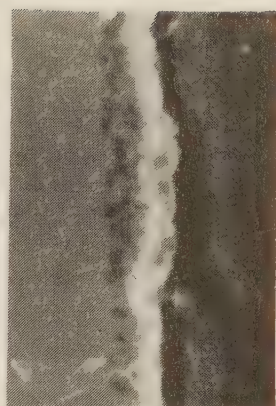
B

20 μm



C

3 μm

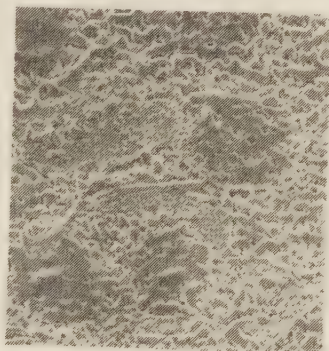


D

Abb.37: Innere Oxidationszone bei den Legierungen B-D nach 30-minütiger Oxidation bei 960°C



Präp. 1



Präp. 2



Präp. 3

10 μm

Abb.38: Abhängigkeit der Morphologie der oxidierten Oberfläche von der Präparation für Leg.D. Ähnlich verhält sich Legierung C.

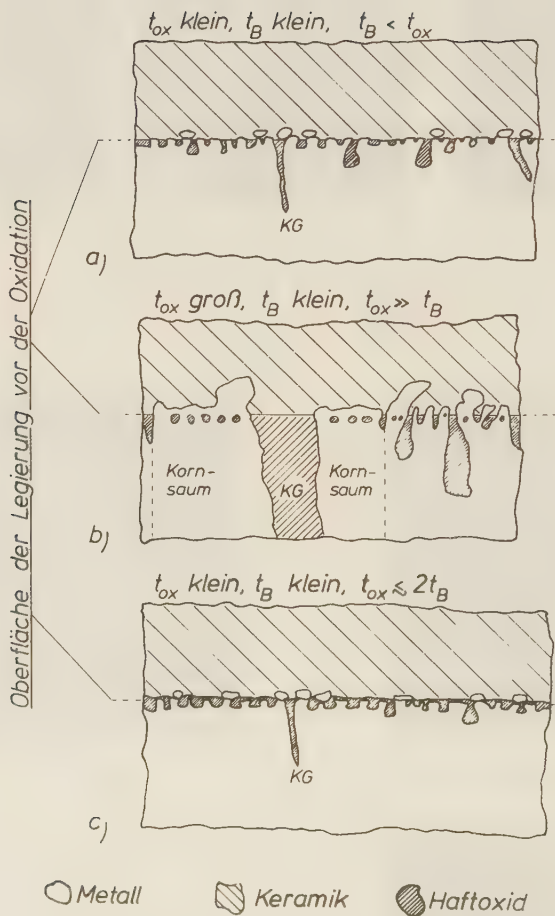


Abb.39: Schematische Darstellung möglicher Grenzflächenstrukturen, abgeleitet aus den Oxidationsuntersuchungen

In Abb.39a-c sind den Erkenntnissen der Oxidationsuntersuchungen folgend, einige mögliche Grenzzonengefüge schematisch dargestellt, die sich entsprechend der jeweiligen Glühbehandlung ergeben. Bei kurzer Voroxidationsdauer bilden sich innere Oxide mit Verbindung zur Oberfläche auf Korngrenzen und im Kornvolumen, wobei letztere gleichmäßig die Randschicht der Körner (auch an Kornsäumen!) durchsetzen. EMT bilden sich ebenfalls. Verblendet man eine solche Oberfläche mit Keramik und wählt t_B kleiner als t_{ox} , so bleibt die Struktur der Metalloberfläche (Inkubationszeit t_{Bi} , 4.1.3.1.) im wesentlichen erhalten (Abb.39a). Die Keramik reagiert mit den Haftoxiden*) an den Kontaktstellen mit der Oberfläche, wobei die Phasengrenze Haftoxid/Keramik mit der ehemaligen Oberfläche der nichtoxidierten Proben zusammenfällt (4.1.1.1.). Die Phasengrenze Metall/Keramik ist in die Keramik verschoben, so daß die Verbindungen Haftoxid/Keramik unterhalb der Legierungsoberfläche liegt (Abb.39a). Die chemische Reaktion zwischen dem Haftoxid und der Keramik führt also letztlich zu einer mechanischen Verzahnung der beiden Verbundpartner. Erhöht man t_{ox} stark und hält t_B konstant, so gelangt man zur Grenzfläche 39b, bei der der Abstand zwischen den Phasengrenzen Haftoxid/Keramik und Metall/Keramik deutlich größer wird. Auch die Rauigkeit hat zugenommen. Im Gegensatz zu 39a haben jedoch weniger innere Oxide Kontakt zur Oberfläche, da die kleinen, zu Beginn der Oxidation gebildeten, von dem angelagerten Edel-Metall überdeckt werden /4.1.1.2./. Dies bedeutet im Sinne der mechanischen Haftung eine verringerte Anzahl von Verankerungspunkten, speziell im Bereich der Kornsäume.

Verlängert man im Gegensatz zu 39a die Brenndauer, so daß $t_B > t_{ox}$ gilt, so beginnt aufgrund des geänderten Oxidationsmechanismus (4.1.3.) an der Grenzfläche die Bildung einer geschlossenen Oxidschicht zwischen Metall und Keramik (Abb.39c), aus der nur noch die Edelmetallteilchen herausragen. Die chemische Reaktion zwischen Haftoxid und Keramik kann nun fast an der gesamten Grenzfläche stattfinden, so daß für diesen Fall eine optimale Verbindung zu erwarten ist, falls nicht andere, festigkeitsmindernde Einflüsse der Schicht zur Geltung kommen. Besondere Beachtung ist den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu widmen, da diese zu festigkeitsmindernden inneren Spannungen bei Abkühlung von der Glühtemperatur führen können /2.1.1./. Tatsächlich unter-

*) Wegen des abrupten Phasenübergangs (4.1.2.) wird eine chemische Reaktion im Sinne einer Sauerstoffbrückenbindung vermutet. Im Falle der Interdiffusion wäre diese Zone äußerst klein.

scheiden sich diese für SnO_2 ($\alpha = 4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) und In_2O_3 ($\alpha = 3,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) /108/ um ca. einen Faktor drei deutlich von denen der beiden Verbundpartner, so daß eine hohe Spannungskonzentration an der Schicht vorhanden sein wird.

Die Zunahme der EMT-Bildung bei Verformung der Oberfläche führt bei geschliffenen Proben zum "Edelmetallnetz", das nur noch relativ wenig Verankerungspunkte für die Keramik aufweist. Die Keramik steht an der Grenzfläche hauptsächlich mit einer reinen Edelmetall-Legierung in Verbindung.

Abschließend kann festgehalten werden, daß die Anwesenheit der HOB nicht nur (wie von verschiedenen Autoren angegeben /36,37,41,44,18/) die Benetzung der Legierung durch die Keramik aufgrund chemischer bzw. physikochemischer Reaktionen verbessert, sondern auch durch die bei der Oxidation entstehende Mikrorauigkeit der Oberfläche eine Vielzahl von mechanischen Verankerungspunkten für die Keramik schafft. Die Bildung einer geschlossenen Oxidschicht zwischen Metall und Keramik muß wegen der schlechten thermischen Kompatibilität der verwendeten Werkstoffe mit Skepsis betrachtet werden, obwohl diese vom Standpunkt der chemischen Reaktion eine optimale Voraussetzung für eine gute Bindung darstellt.

4.2. Charakterisierung der Dentalkeramik VITA VMK 68 531* - Grundmasse

Die Ergebnisse der Dichte und E-Modul-Messungen wurden bereits in Kap.3.6.1. dargestellt, so daß in diesem Abschnitt nur die Resultate der bruchmechanischen Messungen und die Bestimmung des für die thermischen Spannungen in Verbund maßgebenden Ausdehnungsverhalten in Abhängigkeit einiger Herstellparameter behandelt werden. Zu Beginn soll kurz das Gefüge der Keramik vorgestellt werden, da dessen Kenntnis zum Verständnis der weiteren Ergebnisse nützlich ist.

4.2.1. Gefügebautbau der Dentalkeramik

In Kap. 3.1. wurden bereits die in der Keramik vorkommenden kristallinen Bestandteile aufgeführt, während die Begründung für die Zugabe der verschiedenen Oxide in Kap.2.1. gegeben wurde. Abb.40a zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines angeätzten, mit Gold bedampften Schiffs. Die hellen, strukturlosen Bereiche entsprechen der Glasphase, in der die sehr kleinen Kristallite eingebettet sind. Bei den schwarzen Details han-

delt es sich um Poren (rund) bzw. Ausbrüche (kantig). Ausbrüche und Risse entstehen bei der Schliiffpräparation bevorzugt in der Umgebung von Leuzitausscheidungen (Abb.40). Die Empfindlichkeit des Keramikgefüges an diesen Stellen gegenüber mechanischer Beanspruchung ist auf Gefügespannungen zurückzuführen, die wegen der Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten von Leuzit und Glas entstehen. Nach Rouf, Hermansson et al./15/16/ liegt in einem weiten Zusammensetzungsbereich meist der metastabile, kubische Hochleuzit ($\alpha \approx 10 \cdot 10^{-6}/K, /161/$) und der tetragonale, bei Raumtemperatur stabile Tiefleuzit ($\alpha \approx 20-25 \cdot 10^{-6}/K, /161/$) nebeneinander in der Glasphase ($\alpha \approx 7 \cdot 10^{-6}/K, /161/$) vor, während bei eigenen Röntgenfeinstruktur-Untersuchungen nur der tetragonale Tiefleuzit nachgewiesen werden konnte.

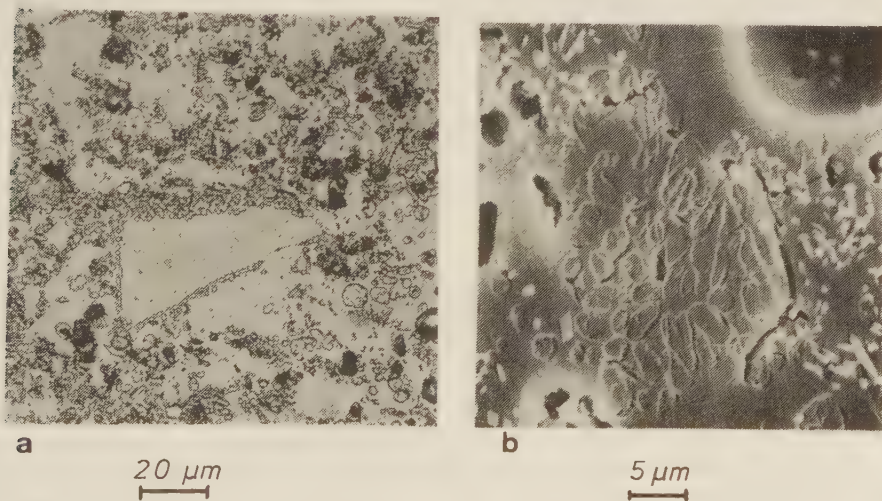


Abb.40: a) Gefüge der Keramik, 5 s in 4%-iger HF geätzt und mit Gold bedampft
b) REM-Aufnahme eines geätzten Schliffes im Bereich von Leuzitausscheidungen

Das Gefüge der Keramik besteht also hauptsächlich aus einer Glasphase, in die kristalline Bestandteile eingebettet sind. In der Umgebung der Leuzitausscheidungen entstehen hohe Gefügespannungen.

4.2.2. Rißausbreitungsmessungen der VITA VMK 68-531*-Grundmasse

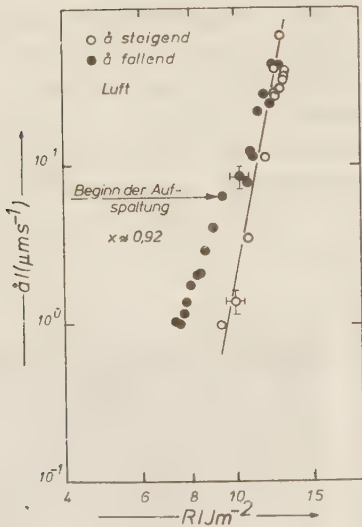


Abb.41: Rißausbreitungsverhalten einer Keramikprobe an Luft im kontrollierten Vierpunkt-Biegeversuch

Abb.41 zeigt das Ergebnis der Rißausbreitungsmessung an Luft im kontrollierten Vierpunktbiegebruchversuch an einer Keramikprobe aus VITA VMK 68 531*-Grundmasse.

(Kap.3.2.). R steigt zunächst mit der Rißgeschwindigkeit an und fällt nach Überschreiten des $\dot{a}$ -Maximums (Kap.3.2.1.3.) bis zu einer relativen Rißlänge $x_A \approx 0,92$ in gleicher Weise wieder ab. Der Verlauf der $\log \dot{a} - \log R$ -Kurve läßt sich bis zu $x_A \approx 0,92$ eindeutig durch die Beziehung

$$\frac{\dot{a}}{a_0} = \left(\frac{R}{R_0} \right)^{n/2} \quad (22a)$$

mit $n = 28$ beschreiben.

Für $x_A > 0,92$ ergibt sich bei gleicher Rißgeschwindigkeit ein kleinerer Rißwiderstand als zu Beginn der Rißausbreitung. Dieses Verhalten wurde auch bei weiteren Proben beobachtet. Es läßt sich wie folgt charakterisieren:

- Für $x < x_A$ besteht ein eindeutiger Zusammenhang entsprechend (22a)
- x_A variiert zwischen $0,88 < x_A < 1,0$, d.h. es gibt Fälle, bei denen keine Aufspaltung existiert.
- Die Aufspaltung ist unsystematisch. Die Differenz ΔR zwischen den beiden Kurvenästen variiert stark. Während die Messungen für $x < x_A$ für vergleichbare Proben reproduzierbare Kurven ergeben, kann dies für $x > x_A$ nicht festgestellt werden.

Der geringe Abstand des Risses zur Oberfläche bei Beginn der Aufspaltung läßt vermuten, daß die Abnahme von R auf Wechselwirkun-

gen des Risses mit der Oberfläche zurückzuführen ist, die durch die vorangehende Schleifbehandlung geschädigt wird. Der abfallende Ast kann somit nicht die Festigkeitseigenschaften der Keramik beschreiben. Tatsächlich findet man auf Schliffen der Keramik, meist unter kleinen Ausbrüchen der Oberfläche, relativ große Risse. Obwohl diese auch bei der Präparation des keramographischen Schliffes entstanden sein können, zeigt die Beobachtung, daß durch Schleif- und Poliervorgänge Schädigungen an der Oberfläche entstehen.

Im folgenden werden nur noch die Kurvenäste der $\dot{a}$ - R - Darstellung verwendet, die im Bereich zwischen $0,6 < x < 0,9$ aufgenommen wurden, da diese das Bruchverhalten im Volumen der VITA-VMK 68 531* beschreiben. Diese Maßnahme wird (außer durch die oben angegebenen Gründe) noch dadurch unterstützt, daß 75% der gesamten Rißausbreitung von diesen Kurven beschrieben werden und Proben mit vergleichbaren Eigenschaften gleiche Kurvenverläufe zeigen.

4.2.2.1. Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf den Rißwiderstand



Das Rißausbreitungsverhalten der Keramik wird durch die relative Luftfeuchtigkeit (rel. L F.) der umgebenden Atmosphäre beeinflusst (Abb.42). Eine Erhöhung der H_2O -Konzentration verursacht eine Verschiebung der $\log \dot{a}$ - $\log R$ -Kurven zu kleineren Werten des Rißwiderstandes. Während die bei 100% rel. L F. gemessene Kurve im gesamten untersuchten Rißgeschwindigkeitsbereich durch die Beziehung $\dot{a} \propto R^{n/2}$ ($n=34$) beschrieben werden kann, ist dies bei der an Luft gemessenen nur für $\dot{a} < 4 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ möglich, wobei ebenfalls $n=34$ gilt.

Abb.42: Einfluß der relativen Luftfeuchtigkeit auf das Rißausbreitungsverhalten von VITA VMK 68 531*

Die Differenz im Rißwiderstand ΔR bei $\dot{a} = 10^{-5} \text{ m/s}$ beträgt $R = 2,1 \text{ Jm}^{-2}$.

Die verwendete Keramik besteht zu einem großen Teil aus Glasphase (vgl. 2.1. bzw. 4.2.1.), so daß die Rißausbreitung hauptsächlich im Glas stattfindet. Die Erhöhung von R gegenüber homogenem Fensterglas ist, zumindest teilweise, auf die Behinderung der Rißausbreitung durch die eingelagerten Kristallite zurückzuführen. Wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist, erniedrigen H_2O - Moleküle durch den korrosiven Angriff auf die SiO -Bindungen den Rißwiderstand von Glas /86/ bzw. glasphasenhaltigen keramischen Werkstoffen /55,109/. Richter /86/ findet bei Rißausbreitungsmessungen an Glas bei 20% < rel. LF < 75% ebenfalls $3 \cdot 10^{-5} < \dot{a} / (\text{ms}^{-1}) < 10^{-4}$ eine Änderung der Geschwindigkeitsabhängigkeit des Rißwiderstands. Während im Bereich kleiner Rißgeschwindigkeiten der Antransport der H_2O -Moleküle zur Rißspitze schnell genug ist, so daß die Korrosionsreaktion ungehindert ablaufen kann, kann der H_2O - Transport bei hohem $\dot{a}$ nicht mehr folgen /86/. Mit zunehmender rel.LF wird dieser Übergang zu höherem $\dot{a}$ verschoben.

4.2.2.2. Auswirkung der Brenndauer der Keramik auf den Rißwiderstand

Für diese Untersuchungen wurden Keramikstäbchen bei 960°C sechs, dreißig bzw. zweihundert Minuten gebrannt und anschließend schnell abgekühlt. Auf die Darstellung der einzelnen $\log \dot{a} - \log R$ - Diagramme wird verzichtet. In Abb.43 ist der Mittelwert des Rißwiderstands (Punkt) und die Breite des R - Streubands bei $\dot{a} = 10^{-5} \text{ m/s}$ eingetragen. Mit zunehmender Brenndauer t_B nimmt der Rißwiderstand zu, wobei der Anstieg bei kurzen Brenndauern besonders stark ist.

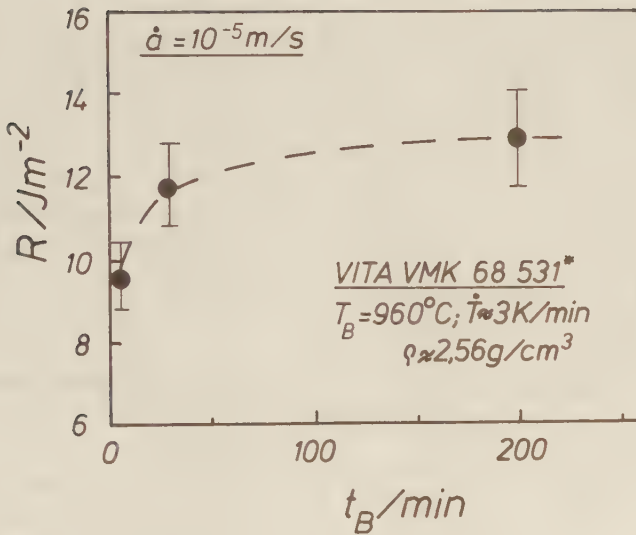


Abb.43: Auswirkung der Brenndauer t_B auf die Festigkeit der Keramik

Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Leuzit ist sehr gering /15,16/, so daß die Festigkeitssteigerung der Keramik speziell bei kurzen Zeiten nicht auf eine Zunahme der Kristallkonzentration zurückgeführt werden kann. Wahrscheinlicher ist, daß bei kurzen Zeiten noch viele Sinterfehler vorliegen, die den Reißwiderstand erniedrigen. Diese heilen mit zunehmender Brenndauer aus, was schließlich zu einem Sättigungswert von R bei langen t_B führt.

4.2.2.3. Rißwiderstand bei unterschiedlicher Abkühlung von der Brenntemperatur

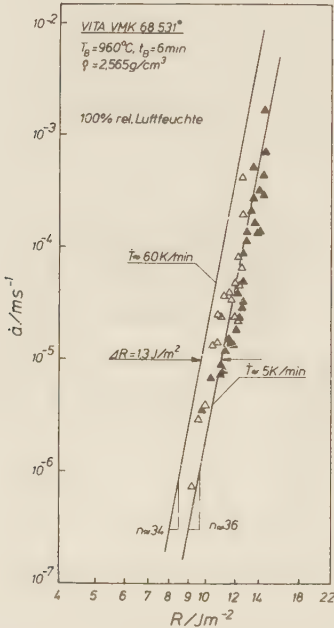


Abb.44: Das Rißausbreitungsverhalten der VITA VMK 68 531* bei unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit von der Brenntemperatur T_B

Eine erhöhte Abkühlgeschwindigkeit der Keramik von der Brenntemperatur führt zu einer Absenkung des Rißwiderstands. In Abb.44 sind die Meßpunkte von langsam abgekühlten und die Ausgleichsgerade der schnell abgekühlten Proben aus Abb.42 eingetragen. Die Differenz bei $\dot{a} = 10^{-5} \text{ m/s}$ beträgt $\Delta R = 1,3 \text{ J/m}^2$, während die Rißausbreitungsexponenten etwa die gleiche Größe besitzen.

Eine mögliche Ursache für die Rißwiderstandserniedrigung mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit ist in der nominell gleichen Brenndauer t_B zu suchen. Bei langsamer Abkühlung verweilt die Probe deutlich länger bei hohen Temperaturen (Abb.16), so daß der Sinterprozeß weiter voranschreiten kann. Eine längere Brenndauer führt entsprechend

4.2.2.2. zur Rißwiderstands-

steigerung. Die erhöhte Abkühlgeschwindigkeit führt außerdem zur Steigerung der Gefügespannungen (4.2.1.), da (vgl.2.1.1.)

- die Glasübergangstemperatur zu höheren Werten verschoben wird
- der Abbau der Spannungen durch viskoses Fließen geringer ist.

4.2.2.4. Porositätseinfluß auf den Rißwiderstand

In Abb.45 ist der Rißwiderstand bei $\dot{a} = 10^{-5} \text{ m/s}$ über der Dichte aufgetragen, die bei gleichen Brennbedingungen (T_B , t_B , $\dot{T}$) ein Maß für die Porosität ist. Für $\dot{T} = 5 \text{ K/min}$ wurde an keramographischen Schliffen für $\rho = 2,43 \text{ g/cm}^3$ ein Volumen-Porenanteil von $V_V = 0,04$, für $\rho = 2,56 \text{ g/cm}^3$, von $V_V = 0,007$ ermittelt. Der Rißwiderstand ändert sich für $2,40 < \rho / \text{gcm}^{-3} < 2,53$ sowohl bei langsamer als auch bei schneller Abkühlung kaum, während er für $\rho > 2,53 \text{ g/cm}^3$ nur für $\dot{T} \approx 5 \text{ K/min}$ deutlich ansteigt. R ist für schnell abgekühlte Proben stets kleiner (vgl.4.2.2.3.). Wegen des steigenden Rißausbreitungsexponenten n mit steigendem Rißwiderstand (Abb.45) nimmt die Differenz von R zwischen Proben hoher und niedriger Dichte mit fallender Rißgeschwindigkeit zu.

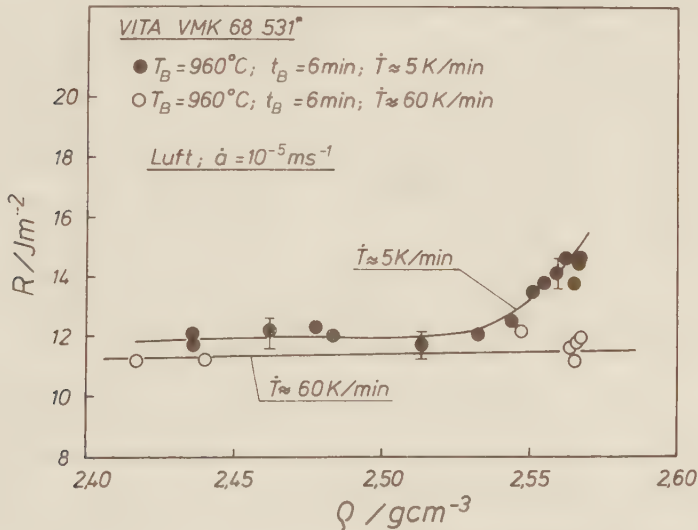


Abb.45: Abhängigkeit des Rißwiderstandes der VITA VMK 68 531* von der Porosität bei Proben mit gleichen Brennbedingungen (außer Atmosphäre)

Als Ursache für den $R(\rho)$ -Verlauf kann die Porosität bzw. die Porenverteilung genannt werden. Eine vergleichende Messung der Porosität auf Bruchflächen $V_V(\text{BF})$ und keramographischen Schliffen $V_V(\text{S})$ ergab bei allen Dichten $(V_V(\text{BF}) / (V_V(\text{S}))) > 1/110$, so daß von einer Wechselwirkung des Risses mit den Poren ausgegangen werden kann. Während jedoch bei

kleineren Dichte die Erhöhung von V_V durch eine erhöhte Anzahl der geschnittenen Poren bei verringertem mittleren Porendurchmesser getragen wird, konnte bei Dichten im Bereich des Rißwiderstandsanstieges eine Zunahme der mittleren Porendurchmesser festgestellt werden. Der Anstieg des Rißwiderstandes ist offensichtlich mit dem Übergang des Schneidprozesses vieler Poren bei kleinen Radien zum Schnitt der Poren bei maximalem Radius verbunden, was sich mit Hilfe des Spannungsfeldes um die Poren /111/ und der Porenverteilung qualitativ verstehen läßt /110/.

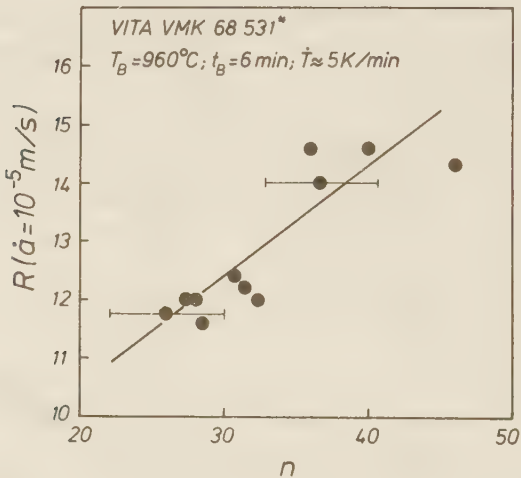


Abb.46: Anstieg des Rißausbreitungsexponenten n mit dem Rißwiderstand R

4.2.3. Thermisches Ausdehnungsverhalten

Als einzige Einflußgröße auf das thermische Dehnungsverhalten der Keramik wurde die Abkühlgeschwindigkeit von der Herstelltemperatur $\dot{T}$ untersucht, da von ihr wegen des hohen Glasanteils der Keramik der größte Einfluß erwartet werden kann (Kap.2.1.1.). Andere Herstellparameter, wie z.B. die Brenntemperatur und Brenndauer dürften dagegen nur von geringer Bedeutung für die thermische Dehnung ϵ_{th} sein. Dies bestätigen Untersuchungen an VITA VMK 68 531*-Keramiken, bei denen nach vierfachen /17,26/ bzw. fünffachem /31/ Brand eine Änderung der thermischen Dehnung von 1,5% bzw. 1,8% beobachtet wurde. Ein weiteres Argument ist die langsame

Kristallationsgeschwindigkeit von Leuzit /15,16/.

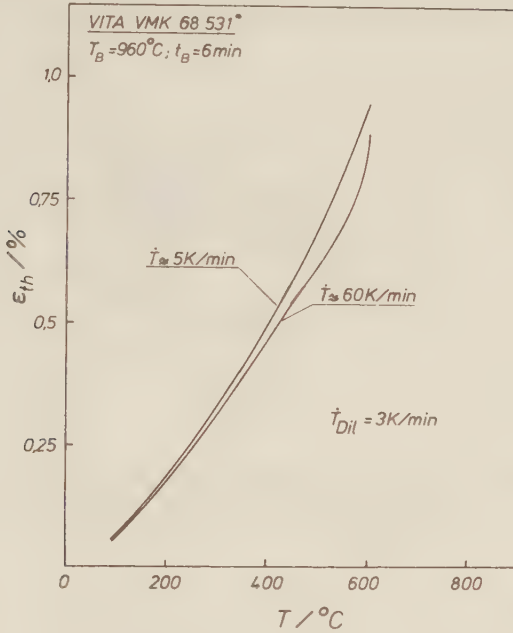


Abb.47: Thermisches Ausdehnungsverhalten von VITA VMK 68 531* mit unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit von der Brenntemperatur beim Aufheizen mit $\dot{T} = 3\text{K/min}$

Abb.47 zeigt die thermische Dehnung der Keramik als Funktion der Temperatur, die in einem Dilatometer bei einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit $\dot{T}_{\text{Dil}} = 3\text{K/min}$ ermittelt wurde. Für $T < 300^\circ\text{C}$ sind die Kurvenverläufe bei $\dot{T} = 5\text{K/min}$ und $\dot{T} = 60\text{K/min}$ nahezu identisch. Die Steigung $(d\epsilon_{\text{th}})/dT = \alpha_K$ nimmt monoton zu*). Für $T > 300^\circ\text{C}$ weichen sie jedoch zunehmend voneinander ab. Während α_K bei $\dot{T} = 5\text{K/min}$ weiterhin zunimmt, fällt α_K bei $T > 400^\circ\text{C}$ für $\dot{T} = 60\text{K/min}$ zunächst ab, um dann bei etwa 550°C wiederum anzusteigen. Eine bei /112/ veröffentlichte $\epsilon_{\text{th}}(T)$ -Kurve am VITA VMK 68 zeigt den gleichen Verlauf wie die schnell abgekühlte Probe in Abb.47, auch bei /31/ und /36/ wird bei ähnlicher Dentalkeramik das gleiche Verhalten für $\dot{T}_{\text{Dil}} < \dot{T}$ gefunden.

*) Im Gegensatz zu anderen Autoren wird auch bei $T < T_U$ kein konstantes α_K gefunden (vgl.Kap.2.1.1.)

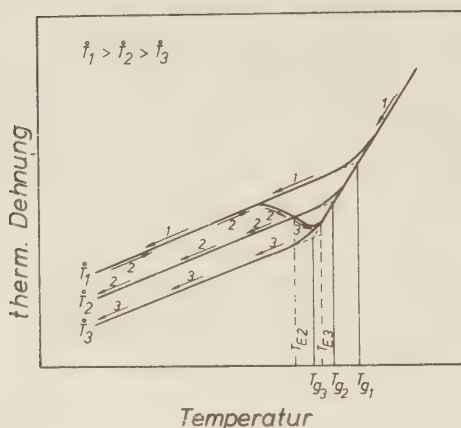


Abb.48: Reaktion des thermischen Dehnungsverhaltens von Glas bzw.glasphasenreichen keramischen Werkstoffen auf unterschiedliche Aufheiz-bzw. Abkühlgeschwindigkeiten (schematisch)

Die Ursache für den Kurvenverlauf ist im Ausdehnungsverhalten der in der Keramik dominierenden Glasphase begründet (Abb.48)/113/. Heizt man eine schnell abgekühlte Probe ($\dot{T}_1$) mit $\dot{T}_2 < \dot{T}_1$ auf, so kann das Glas unter Volumenabnahme relaxieren, bis es die Abkühlkurve von $\dot{T}_2$ erreicht hat. Bei weiterem Aufheizen folgt sie dann dieser Kurve, was zum erneuten Anstieg von α_K führt. Kühlt man mit $\dot{T}_2$ ab und heizt erneut mit $\dot{T}_2$ auf, so bekommt man gegenüber der ersten Messung einen geänderten Verlauf, bei dem α_K entsprechend dem Verlauf für $\dot{T}_2$ monoton ansteigt. Als Konsequenz kann festgehalten werden, daß Dilatometermessungen (Aufheizen) bei einer Temperaturänderungsgeschwindigkeit ungleich der bei der Herstellung der Keramik (Glas) nur weit unterhalb des Transformationsbereichs Rückschlüsse auf das Kontraktionsverhalten bei der Herstellung zulassen. Der Bereich der Glas-Übergangstemperatur, der maßgebend für die Spannungsunterschiede im Verbund bei unterschiedlicher Abkühlung ist, kann mit Dehnungsmessung während des Aufheizens nicht korrekt erfaßt werden. Während bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten ϵ_{th} prinzipiell auch direkt bei der Abkühlung von der Brenn-

temperatur gemessen werden kann, ist dies bei den praxisnahen hohen Abkühlgeschwindigkeiten meßtechnisch kaum durchführbar*), so daß in diesem Fall eine direkte Messung der thermischen Spannungen am Verbund einer Berechnung aus dilatometrischen Daten vorzuziehen ist (vgl.Kap.2.1.1.).

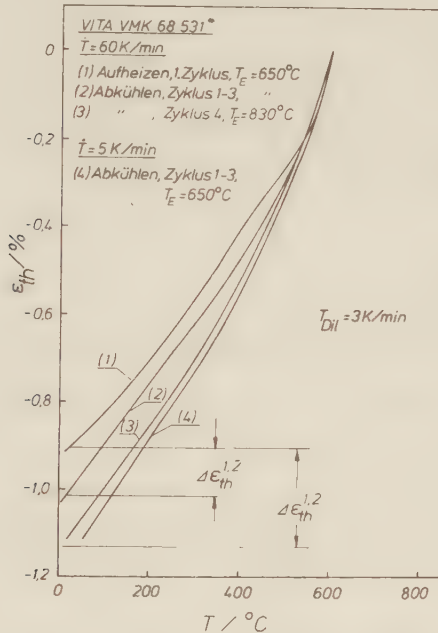


Abb.49: Auswirkung der Wärmebehandlung bei Temperaturen im Transformationsbereich auf das thermische Dehnungsverhalten einer schnell abgekühlten Probe

Die beobachteten Relaxationserscheinungen bei schnell abgekühlten Proben ermöglichen es, ohne drastische Änderung der übrigen Herstellbedingungen ($T_g \ll T_B$), unterschiedliche thermische Spannungen im Verbund zu erzeugen. Abb.49 zeigt die Dehnungsreaktion einer solchen Probe auf die Wärmebehandlung mit $\dot{T}_{Dil} = 3 \text{ K/min}$. Die Betrachtung beschränkt sich auf den Bereich zwischen 600°C und Raumtemperatur (RT), der für den Spannungsaufbau im Verbund relevant ist (vgl.Kap.2.1.1.).

*) speziell die Temperaturmessung und Temperaturgradienten in Probe und Meßgestänge bereiten Schwierigkeiten

Die Überdeckung der Abkühlkurven bei $T > 550^\circ\text{C}$ deutet an, daß man sich oberhalb der Glastemperatur für langsame Abkühlung befindet. Der Nullpunkt für ϵ_{th} wurde bei $T = 600^\circ\text{C}$ gewählt, da durch diese Auftragung die bei RT entstehende Dehnungsdifferenz, die letztlich für die thermischen Spannungen im Verbund verantwortlich ist, besser erkannt werden kann. Kurve (1) beschreibt den ersten Aufheizvorgang nach der Herstellung bis $T_E = 650^\circ\text{C}$, bei dem das Glas für $T > 400^\circ\text{C}$ relaxiert. Bei der nachfolgenden Abkühlung auf RT zeigt $\epsilon_{th}(T)$ einen deutlich geänderten Verlauf (2), der durch eine stärkere Kontraktion gekennzeichnet ist. Die Probe hat sich durch die Wärmebehandlung ($RT \rightarrow 650^\circ\text{C} \rightarrow RT$) um $\Delta l^{1,2} = \Delta \epsilon_{th}^{1,2} \cdot l$ (l = Länge der Probe) gegenüber dem Ausgangszustand verkürzt. Die thermischen Spannungen im Verbund werden folglich ebenfalls durch eine solche Wärmebehandlung verändert. Nach der Herstellung der Probe gilt (vgl. 2.1.1.)*)

$$\sigma_{th,H} = H \cdot (\epsilon_{th}(M) - \epsilon_{th}(K))$$

Entsprechend folgt nach der Wärmebehandlung ($RT \rightarrow 650^\circ\text{C} \rightarrow RT$):

$$\sigma_{th,WB} = H \cdot (\epsilon_{th}(M) - (\epsilon_{th}(K) + \Delta \epsilon_{th}^{1,2}))$$

Dabei soll $\epsilon_{th}(M)$ unabhängig von der Wärmebehandlung sein. Ist $(\epsilon_{th}(M) - \epsilon_{th}(K)) < 0$, so liegen Druckspannungen vor. Dann führt die Wärmebehandlung zu einem Spannungsabbau, so lange

$$|\epsilon_{th}(M) - \epsilon_{th}(K)| < |\Delta \epsilon_{th}^{1,2}|$$

jedoch zum Aufbau von Zugspannungen, wenn

$$|\epsilon_{th}(M) - \epsilon_{th}(K)| > |\Delta \epsilon_{th}^{1,2}|$$

Eine Wiederholung des 1. Zyklus ($RT \rightarrow 650^\circ\text{C} \rightarrow RT$) führt zu keiner meßbaren Veränderung des Kurvenverlaufs (2), d.h. die bei 630°C mögliche Relaxation des Glases ist bereits nach dem ersten Aufheizen erreicht.

*) ϵ_{th} soll die Dehnung zwischen der Temperatur, bei der kein Spannungsabbau durch visköses Fließen mehr stattfindet, und der RT sein

Erst bei Erhöhung der Endtemperatur kann die Relaxation fortschreiten, was sich beim Abkühlen in einer weiter verstärkten Kontraktion der Probe ausdrückt (Kurve (3), Abb.49).

Minimal bzw. maximal erreichbares ϵ_{th} wird durch die Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung bzw. $\dot{T}_{Dil}$ begrenzt. Alle ϵ_{th} zwischen diesen beiden Werten können durch Aufheizen bis zu einer entsprechenden Temperatur mit $\dot{T}_{Dil}$ eingestellt werden. Die eingezeichnete Kurve für $\dot{T} = 5K/min$ zeigt, daß bei $T_E = 830^\circ C$ (Kurve(3)) noch nicht der volle Relaxationsgrad, d.h. die Abkühlkurve für $\dot{T} = 3K/min$, erreicht ist. Solch hohe Temperaturen sind jedoch unerwünscht, da dann der Vorteil der unveränderten Herstellbedingungen verloren geht, d.h. der von $\dot{T}$ und $\dot{T}_{Dil}$ begrenzte Bereich kann nicht voll ausgeschöpft werden.

4.2.4. Thermische Spannungen im Verbund

Obwohl die Messung thermischer Spannungen σ_{th} im Verbund eigentlich nicht zur Charakterisierung der Keramik (so das Thema von Kap.4.2.) gehört, soll sie trotzdem an dieser Stelle dargestellt werden, da sie in engem Zusammenhang mit Kap. 4.2.3. steht und eine Änderung von σ_{th} im wesentlichen von der Keramik getragen wird (gleiche Legierung vorausgesetzt). Die Proben für die Spannungsmessung wurden (unter Verwendung einer Matrize mit 6 x 60 mm Querschnittfläche) analog der in Kap.3.6.2. beschriebenen Vorgehensweise gepreßt. Die fehlerfreie Herstellung erwies sich als deutlich schwieriger als bei den Proben für die mechanische Messung, woran vorallem die schwieriger zu handhabende Geometrie der Grünlinge Schuld hatte. Die gebrannten, 55 mm langen und 3 mm breiten Prüfkörper wurden meist noch mit einer Säge geteilt und anschließend geschliffen.

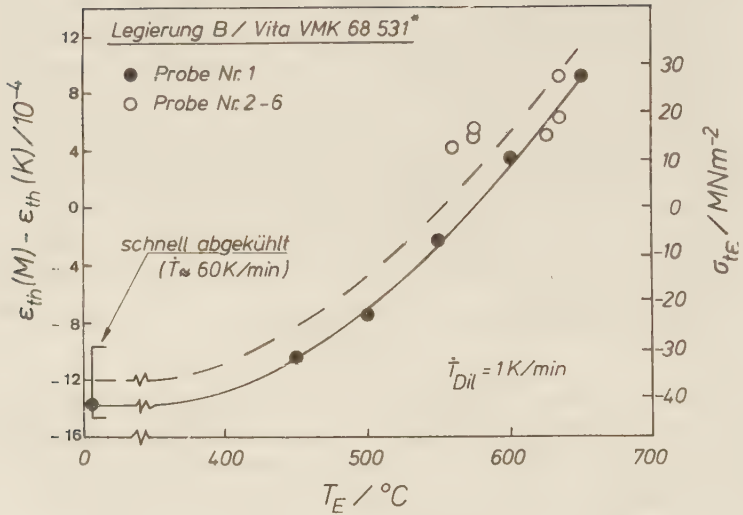


Abb.50: Abhängigkeit der thermischen Dehnungsdifferenz zwischen Metall und Keramik von der Endtemperatur T_E der Wärmebehandlung

In Abb.50 ist die Differenz der Dehnungen zwischen Metall und Keramik über der Temperatur T_E aufgetragen, bis zu der eine schnell abgekühlte Probe ($\dot{T} = 60 \text{ K/min}$) mit $\dot{T}_{Dil} = 1 \text{ K/min}$ aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt wurde ($RT \rightarrow T_E \rightarrow RT$, vgl. 4.2.3.). Die ausgefüllten Kreise stellen die Ergebnisse der Messung an einer Probe dar. Nach jeder Endtemperatur T_E wurde die Durchbiegung der Probe mit Perthometer ermittelt (Kap.3.5.4.). Die geringe Streuung der Meßwerte um den eingezeichneten Kurvenverlauf spricht für die Genauigkeit des Meßverfahrens der thermischen Dehnungen und bestätigt die Möglichkeit, durch Steigerung der Endtemperatur T_E eine definierte Spannungsänderung im Verbund zu bewirken. Vergleicht man die Änderung der Dehnungsdifferenz zwischen Metall und Keramik bis $T_E = 650^\circ\text{C}$ von $\Delta\epsilon_{th} \approx 20 \cdot 10^{-4}$ mit der bei ähnlicher Wärmebehandlung ($\dot{T}_{Dil} = 3 \text{ K/min}$) ermittelten Zunahme der Dehnung der Keramik

von $\Delta \varepsilon_{th} \approx 11 \cdot 10^{-4}$, so ist ein Unterschied festzustellen. Als eine Ursache hierfür kann die Streuung bei den Meßwerten angeführt werden (Abb.50), wobei jedoch ein zusätzlicher Einfluß auf $\Delta \varepsilon_{th}$ durch irreversible Verformung der Keramik bzw. des Metalls im Verbund nicht ausgeschlossen werden kann. Die beschriebene Wärmebehandlung ermöglicht es, Spannungen*) von $-40 < \sigma_{th} / \text{MNm}^{-2} < 30$ an der Grenzfläche im keramikseitigen Teil des Verbunds einzustellen.

Während die Messung an einer Probe gute Ergebnisse liefert, streuen die Werte, die an unterschiedlichen Proben bei definierter Wärmebehandlung gewonnen wurden, stark (offene Kreise in Abb.50, jedes Symbol entspricht einer Probe). Die starke Streuung wird jedoch nicht nur bei den wärmebehandelten Proben, sondern bereits nach der Herstellung beobachtet, so daß letztere als Ursache angesehen werden kann. Da bei der Fertigung sowohl das Pressen der Grünlinge als auch der Brennprozeß gut kontrolliert werden können, bleibt als größter Unsicherheitsfaktor die schnelle Abkühlung der Proben bei ausgefahrenem Brenntisch. Es treten Temperaturunterschiede auf dem Brenntisch auf, die je nach Lage der Probe auch zu unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten führen. Speziell bei den langen Proben für die Spannungsmessung muß von einer Variation der Abkühlgeschwindigkeit in Längsrichtung ausgegangen werden, was zu zusätzlichen Temperaturgradienten während der Abkühlung führt. Die Spannungsmessung an unterschiedlichen Teilbereichen einer Probe (die Proben werden nach dem Brand getrennt, s.o.) kann deshalb zu zusätzlichen Unterschieden im Ergebnis führen. Bei der Herstellung der schnell abgekühlten Proben für die Bruchexperimente kann von einer geringen Streuung der thermischen Spannungen ausgegangen werden, da diese beim Brand symmetrisch um den Mittelpunkt des Brenntisches angeordnet werden konnten und sich somit im Bereich gleicher Temperatur befanden. Deren deutlich geringere Größe läßt auf einen verringerten Temperaturgradienten während der Abkühlung schließen.

Langsam abgekühlte Verbundproben besitzen geringe thermische Zugspannungen von $\sigma_{th} \approx 5 \text{ MN/m}^2$. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu der in Abb.49 angegebenen $\varepsilon_{th}(T)$ -Kurve (4) für $\dot{T} = 5 \text{ K/min}$, die im Bezug auf (1) eine sehr hohe Zugspannung erwarten läßt. Im Gegensatz zu den wärmebehandelten Proben kann jedoch in diesem Fall die Kurve (1) nicht als

*) berechnet für die Dicke der Bruchprobe!

Bezugssystem für $\Delta\epsilon_{th}$ verwendet werden, da die Vorgänge im und oberhalb des Übergangsbereichs aufgrund des verringerten $\dot{T}$ unterschiedlich sein können.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die vorgestellte Wärmebehandlung einer schnell abgekühlten Verbundprobe zur Erzielung definierter thermischer Spannungen ohne drastische Änderung der Herstellparameter verwendet werden kann. Die Streuung bei der Spannungsmessung wird auf die Größe der verwendeten Proben und die bei der Abkühlung von der Herstelltemperatur auftretenden Temperaturschwankungen zurückgeführt. Bei Bruchproben sind vergleichsweise geringere Schwankungen zu erwarten. Da die exakte Abkühlgeschwindigkeit sowohl bei der Herstellung der Bruchproben als auch der Proben für die Spannungsmessung nicht bekannt ist, kann die absolute Größe von σ_{th} der Bruchproben nicht exakt angegeben werden. Die Differenz der Spannungen kann jedoch bei Wärmebehandlung bis zu verschiedenen T_E aufgrund des an einer Probe ermittelten Verlaufs (Abb.50, ausgefüllte Kreise) angegeben werden. Nach der Herstellung der schnell abgekühlten Proben liegen thermische Spannungen von $\sigma_{th} = -35 \pm 5 \text{ MN/m}^2$, bei $T_E \approx 550^\circ\text{C}$ $\sigma_{th} = 0 \pm 5 \text{ MN/m}^2$ und bei $T_E > 620^\circ\text{C}$ $\sigma_{th} > 20 \text{ MN/m}^2$ an der Grenzflächenfaser der Keramik vor.

4.3. Rißausbreitung in der Grenzzone des Verbunds

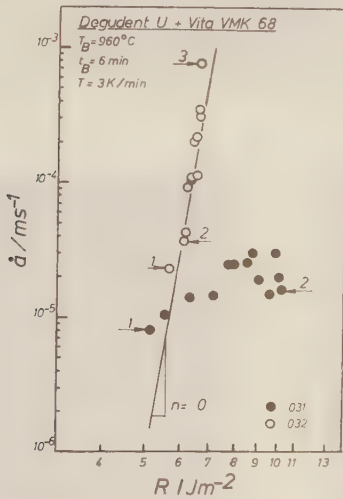
Die Untersuchungen dieses Abschnittes haben zum Ziel, die Ausbreitung eines Risses in der Grenzzone des Verbunds Edelmetallaufbrennlegierung/Dentalkeramik genauer zu analysieren. Da das Ergebnis (mit Ausnahme der Absolutwerte) auf fast alle untersuchten Probenchargen (vgl.4.4.) übertragbar ist, wird sich die folgende Darstellung auf Proben mit festen Herstellparametern beschränken*). Wie in 3.2.2.4. bereits angemerkt, werden alle Versuche bei 100% rel.LF durchgeführt, der der Verbund auch im praktischen Einsatz ausgesetzt ist. Für die Versuchsführung bedeutet dies definierte Bedingungen und eine verringerte Streuung (3.2.2.4., 4.2.2.1.). Die Auswertung der kontrollierten Bruchversuche wird bei $x \approx 0,8$ beendet (3.2.1.2.).

*) Herstellungsbedingungen:

Metalloberfläche poliert bis $1 \mu\text{m}$	
Brenntemperatur:	$T_B = 960^\circ\text{C}$
Brenndauer:	$t_B = 6 \text{ min}$
Voroxidationszeit:	$t_{ox} = 0 \text{ min}$
Abkühlungsgeschwindigkeit:	$\dot{T} = 3 \text{ K/min}$

4.3.1. Bruchexperimente und Rißverlauf

Abb.51 zeigt an einer $\log \dot{a}$ - $\log R$ -Darstellung das Ergebnis eines kontrollierten Bruchversuchs an zwei Proben, die nach exakt gleicher Vorbehandlung gemeinsam gebrannt waren. Bei Probe 032 steigt die Rißgeschwindigkeit (beginnend bei "1") entsprechend $\dot{a} \propto R^{n/2}$ ($n=40$) an, um nach Überschreiten eines Maximums ("3") in gleicher Weise wieder abzufallen (Endpunkt "2", $x \approx 0,8$). Es liegt ein eindeutiges, nur von der Rißgeschwindigkeit abhängendes Rißausbreitungsverhalten vor, das aufgrund der Ergebnisse an der Keramik auch zu erwarten ist (die Rißausbreitung findet im keramikseitigen Teil der Grenzzone statt, s.unten).

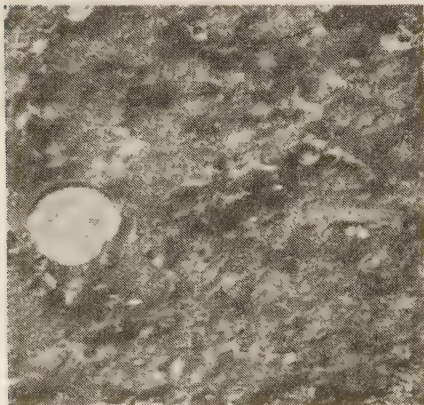


Demhingegen nimmt bei Probe 031 der Rißwiderstand bis zum Ende der Messung stetig zu, wobei gleichzeitig eine deutlich geringere Variation der Rißgeschwindigkeit beobachtet wird. R ist bei dieser Probe (neben der vergleichsweise geringen Abhängigkeit von $\dot{a}$) eine Funktion der Rißverlängerung Δa , ein Verhalten, das typisch für Al_2O_3 -Keramiken ist [12,85]. Trotz der Unterschiede zwischen den Proben 031 und 032 kann festgehalten werden, daß die Rißausbreitung beim gleichen Rißwiderstand beginnt.

Abb.51: Rißausbreitungsverhalten von zwei Verbundproben aus Leg.B und VITA VMK 68 531* bei gleicher Herstellung

In Abb.52a ist ein Ausschnitt der metallseitigen Bruchfläche von Probe 032 im REM zu sehen. Die große Pore am linken Bildrand endet auf dem Metall, das einen deutlich helleren Kontrast besitzt, als die übrige Bruchfläche. Nur vereinzelt stoßen helle Teilchen (EMT, vgl.3.1.) durch die das übrige

Metall bedeckende Schicht. Im Lichtmikroskop (Abb.52b) kann bei Schrägbeleuchtung das hier dunkel erscheinende Metall gut durch die transparente Schicht erkannt werden, in die vereinzelt hell erscheinende Kristallite eingebettet sind. Beide Aufnahmen zeigen, daß der Riß nicht exakt in der Grenzfläche Metall/Keramik, sondern keramikseitig versetzt läuft. Ein dem Metall sehr naher Rißverlauf, bei dem entweder das Metall freigelegt wird oder vorwiegend eine transparente Schicht (wahrscheinlich Glas), ca. 0-3µm dick, zurückbleibt, wird im weiteren als "Rißverlauf in der Grenzzone" bezeichnet. Rißausbreitungsmessungen in diesem Bereich beschreiben die Festigkeit des Übergangs Metall/Keramik ("Haftfestigkeit"). Auf den Abbildungen 52a und b ist ebenfalls zu erkennen, daß der Abstand des Risses von der Metalloberfläche variiert. Weicht der Riß weit genug aus der Grenzzone aus, so kommt er in Bereiche, in der die Eigenschaften der homogenen Keramik vorliegen, so daß eine Rißwiderstandssteigerung zu erwarten ist (vgl.Abb.51 und Abb.44). In diesem Fall wird von "Rißverlauf in der Keramik" gesprochen.



50 µm



0,1 mm

Abb.52: Metallseitige Bruchfläche (Probe 0 32)

a) im REM

b) im Lichtmikroskop bei
Schrägbeleuchtung

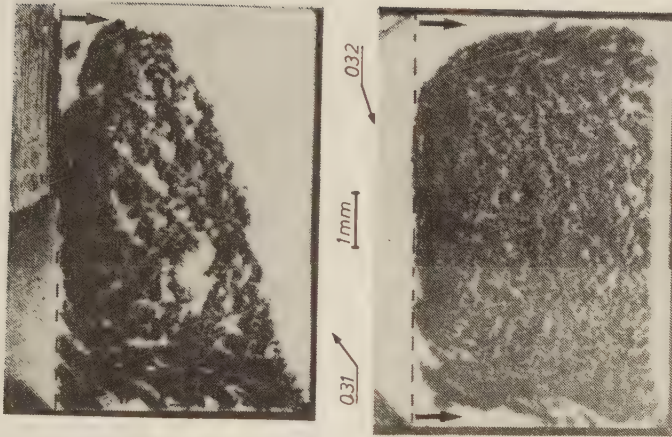
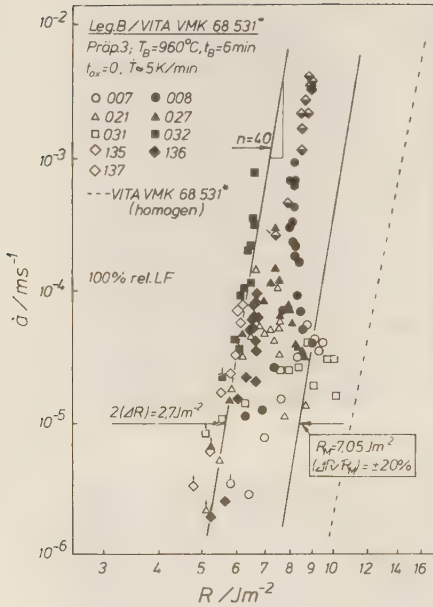


Abb.53: Metallseitige Bruchflächen der Proben 031 und 032 (hell: Keramik)

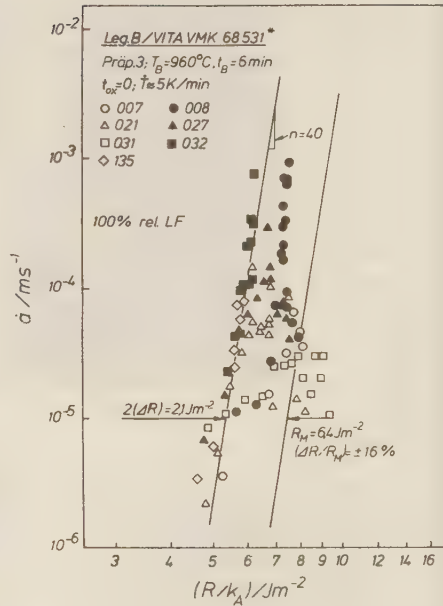
Abb.53 zeigt die metallseitigen Bruchflächen von Probe 031 und 032 im Lichtmikroskop bei geringer Vergrößerung. Bei 031 nimmt der Anteil des Rißverlaufs in der Keramik (weiße Bereiche) mit der Rißverlängerung deutlich zu, wohingegen er bei 032 während der gesamten Rißausbreitung geringer ist und nahezu konstant bleibt. Eine Zunahme der Keramik auf der Bruchfläche läßt einen zunehmenden Rißwiderstand erwarten, da

- der Rißwiderstand der homogenen Keramik größer ist als der der Grenzzone (Abb.51 und 44)
- das lokale Ausweichen des Risses eine erhöhte Rißfrontlänge und damit eine erhöhte Bruchfläche bewirkt,

so daß die Kurvenverläufe in Abb.51 rein qualitativ zu verstehen sind.



a



b

Abb.54: a) Ergebnis der Rißausbreitungsmessungen am Verbund Leg.B/VITA VMK-68 531* (Herstellbed. s.a. Fußnote S.112).

b) Rißwiderstandskorrektur auf die wahre Bruchfläche

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden an gleich hergestellten Proben weitere kontrollierte Bruchversuche durchgeführt, deren Resultate in einer log $\dot{a}$ -log R -Darstellung in Abb.54a dargestellt sind. Wiederum ist das von Probe zu Probe variierende Rißausbreitungsverhalten zu erkennen, wobei auch hier festzuhalten bleibt, daß der Rißwiderstand zu Beginn (markiert durch Pfeile in Abb.54a) deutlich geringer streut als während der gesamten Rißausbreitung. Die Kriterien für die Wahl der Begrenzungsgeraden ($n=40$) werden im nächsten Absatz näher begründet. Der Mittelwert des Rißwiderstandes liegt bei $R_M = 7,05\text{ Jm}^{-2}$ bei einer Streubreite von $\pm 20\%$. Vergleicht man dieses Ergebnis das an den Proben aus vier getrenn-

ten Bränden gewonnen wurde, mit den Messungen des mittleren Rißwiderstandes $\bar{R}$ aus /20,21/ ($\Delta \bar{R}/\bar{R}_M \approx 63\%$), so kann erneut die deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Probenherstellung durch Anwendung des Trockenpreß-Verfahrens (vgl.Kap.3.6.2.) festgestellt werden. Im Vergleich zur homogenen Keramik ($\Delta R/R_M \approx 8\%$) liegt die Streuung für die gesamte Rißausbreitung deutlich höher, während die Streuung der Anfangswerte (Pfeile!) etwa die gleiche Größenordnung besitzt. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist der Rißwiderstand der Grenzzone geringer als der der homogenen Keramik (Abb.54a). Der Anstieg des Rißwiderstands des Verbunds bis nahe den Werten der Keramik geht Hand in Hand mit der Zunahme des Keramikanteils auf der metallseitigen Bruchfläche.

Dieser visuelle Eindruck wurde durch die Vermessung der metallseitigen Bruchfläche mit dem Rahtiefenmeßgerät quantitativ untersucht, wozu aus den im Abstand von 0,25mm parallel zur Rißfront aufgenommenen Rauigkeitsprofilen der Profilrauigkeitsindex k_p und der Anteil der Keramik auf der metallseitigen Bruchfläche p_k ermittelt wurden (vgl.Kap.3.3.2.3.). Um die Zuordnung dieser Werte zum Rißwiderstand zu ermöglichen, mußte dieser zunächst auf eine konstante Rißgeschwindigkeit ($\dot{a}_0 = 10^{-5} \text{ m/s}$) normiert werden, wofür der Rißausbreitungssexponent n entsprechend Gl.22 benötigt wird.

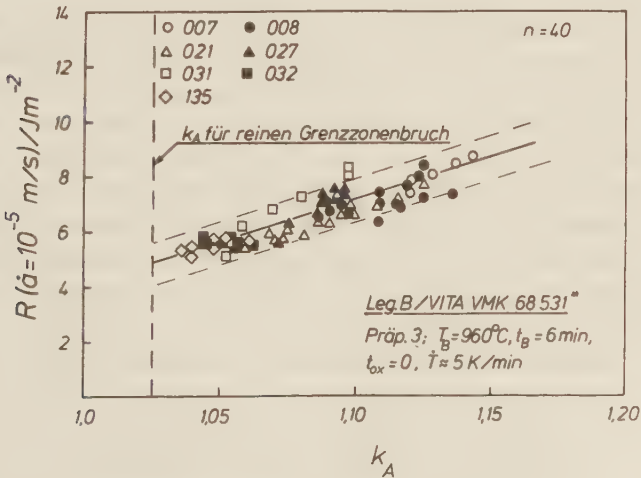


Abb.55: Abhängigkeit des Rißwiderstands (umgerechnet auf $\dot{a}_0 = 10^{-5} \text{ m/s}$) vom Flächenrauigkeitsindex k_A

Die Bestimmung von n erfolgte an einer Probe, bei der während der gesamten Rißausbreitung k_D relativ konstant blieb und der Anteil der Keramik p_K klein war (z.B. 0,32), so daß von einer größtenteils in der Grenzzone stattfindenden Rißausbreitung ausgegangen werden konnte. Es ergab sich $n = 40$ (Abb.54a), der geringfügig größer war als die Werte der Keramik bei entsprechender Herstellung. In erster Näherung wurde deshalb $n = 40$ als konstant für die gesamte Rißausbreitung angesehen*). Abb.55 zeigt R ($\dot{a} = 10^{-5} \text{ m/s}$) als Funktion des Flächenrauigkeitsindex k_A (vgl. Kap. 3.3.2.3.). Für den Rißverlauf in der Grenzzone, ein Bereich, in dem lichtmikroskopisch keine Keramik auf der metallseitigen Bruchfläche zu erkennen war, wurde k_A zu 1,025 ermittelt (strichlierte senkrechte Linie in Abb.55). Mit der Zunahme der wahren Bruchfläche $A_w = A_{\text{proj}} \cdot k_A$ steigt der Rißwiderstand etwa linear an. Bei einer Änderung von k_A um ca. 10% ist die Zunahme von R etwa 50% (bezogen auf $R(\dot{a}=10^{-5} \text{ m/s})$ bei $k_A = 1,04$), deutlich stärker. Dies bedeutet, daß eine Erhöhung von k_A nicht nur eine Steigerung von R aufgrund der größeren wahren Bruchfläche zur Folge hat, sondern wegen zunehmendem Rißverlauf in der Keramik zu einer zusätzlichen R -Steigerung führt. Die Streubreite von R bei festen k_A beträgt etwa $\pm 12\%$. Eine Extrapolation der eingezeichneten Geraden auf den k_A -Wert für den Grenz-zonenbruch ergibt einen Rißwiderstand für die Grenzzone bei $\dot{a}=10^{-5} \text{ m/s}$ von $R = 4,9 \pm 0,8 \text{ J/m}^2$.

Eine Korrektur des Rißwiderstandes auf die wahre Bruchfläche A_w (Abb.54b) zeigt nochmals, daß nicht die Rauigkeitszunahme der Bruchfläche alleine für den Anstieg von R verantwortlich gemacht werden kann. Während die Streubreite zwar um ca.5% gegenüber Abb.54a abnimmt, bleibt das unterschiedliche Rißausbreitungsverhalten der einzelnen Proben erhalten. In Abb.56 ist der auf die wahre Bruchfläche korrigierte Rißwiderstand bei $\dot{a}_0 = 10^{-5} \text{ m/s}$ über dem Anteil der Keramik auf der metallseitigen Bruchfläche p_K aufgetragen, der entsprechend Abb.14 ermittelt wurde. Der zunächst nahezu waagrechte Verlauf steigt ab $p_K \approx 0,4$ zunehmend stärker an, wobei gleichzeitig die Streuung der Meßwerte deutlich größer wird. Würde der Anstieg alleine durch den höheren Rißwiderstand der Keramik verursacht, so wäre entsprechend $R = p_K \{ R(\text{Keramik}) - R(\text{Grenzzone}) \} + R(\text{Grenzzone})$ ein linearer Anstieg zu erwarten. Sowohl von p_K als auch von k_D wird jedoch nicht die zunehmend dreidimensionale Ausbildung der Rißfront be-

*) Eine Änderung von $n = 40 \pm 5$ ergibt für $\dot{a} = 100 \text{ m/s}$ einen maximalen Fehler von $\Delta R/R = \pm 0,03$;

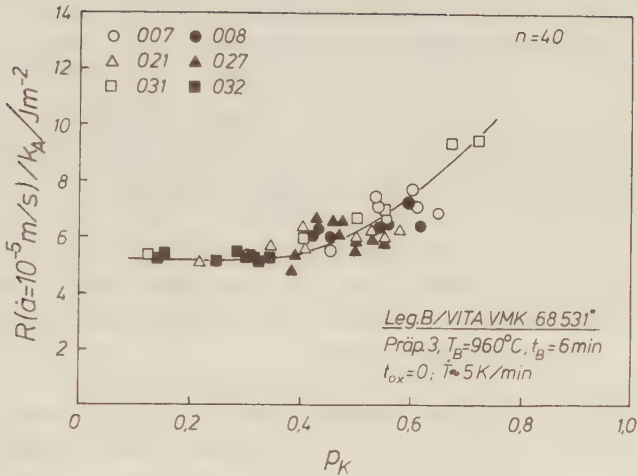


Abb.56: Rißwiderstandserhöhung durch Erhöhung des Anteils der Keramik p_K auf der metallseitigen Bruchfläche

rücksichtigt, die dafür verantwortlich ist, daß Teile dieser nicht mehr senkrecht zur äußeren Hauptzugspannungsrichtung verlaufen. Dies führt zu einem mit p_K zunehmendem Anstieg des experimentell ermittelten Rißwiderstands. Als Ursache für den waagrechten Verlauf bis $p_K \approx 0,4$ kann die Wahl der Grenzzonenbreite bei der p_K -Bestimmung angegeben werden, die mit $2 \mu\text{m}$ offensichtlich zu klein gewählt wurde. Mit zunehmender Dicke des Grenzzonenbereichs nimmt p_K ab, so daß die gesamte Kurve nach links verschoben wird. Der waagrechte Bereich, bei dem die enorm geringe Streuung auffällt, charakterisiert die Festigkeit der Verbindungszone.

Das Rißausbreitungsverhalten des Verbunds läßt sich also folgendermaßen beschreiben:

Der Rißwiderstand des Verbunds ist kleiner (höchstens gleich) dem der homogenen Keramik gleicher Herstellung, wobei die Rißausbreitungsexponenten n mit $n \approx 40$ bzw. $n \approx 36$ etwa gleich groß sind. Ursache für den deutlich variierenden Verlauf und die damit verbundene Streuung der $\log a$ - $\log R$ -Kurven bei Proben gleicher Herstellung (Abb.54) ist der

unterschiedliche Anteil der Keramik auf der metallseitigen Bruchfläche. Rißwiderstandserhöhend wirken:

- die Zunahme der wahren Bruchfläche
- der erhöhte Rißwiderstand der Keramik
- die zunehmend dreidimensionale Ausbildung der Bruchfläche.

Die untere Begrenzung des R-Streubands charakterisiert die mechanische Festigkeit der Übergangszone Metall/Keramik ("Haftfestigkeit"). Zur Begründung lassen sich folgende Ergebnisse anführen:

- Bei Beginn der Rißausbreitung, wo stets ein sehr geringer Anteil der Keramik auf der Bruchfläche beobachtet wird, besitzt der Rißwiderstand bei allen Proben einen innerhalb geringer Streuungen gut reproduzierbaren Wert.
- Für kleine p_k (entsprechend einem Rißverlauf sehr nahe der Grenze Metall/Keramik) erreicht R einen unteren Sättigungswert (Abb.56).

Dementsprechend wird für die Beurteilung der Güte der Verbindungszone Metall/Keramik in Abschnitt 4.4. (bis auf einige, dort zu begründende Ausnahmen) die untere Begrenzung des Streubands maßgebend sein. Unklar erscheint indessen, warum der Riß aus der schwächeren Grenzzone in ein Gebiet erhöhten Rißwiderstandes ausweicht. Dieser Punkt soll im folgenden Abschnitt eingehend diskutiert werden.

4.3.2. Ursachen für den aus der Grenzzone abweichenden Rißverlauf

4.3.2.1. Innere Spannungen 1. Art und Anisotropiespannungen

Wie bereits in Kap.2.1.1. und 2.2.4. ausführlich abgehandelt wurde, entstehen in einem realen Verbund wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Partner Spannungen, die wegen der zur äußeren Mode-I-Belastung hinzukommenden Mode-II-Belastung die Rißausbreitungsrichtung verändern können (/82,83,62/, Kap. 2.2.1.,2.2.4.). So sind sie in der Lage, den Riß unter bestimmten Bedingungen (2.2.4.) aus der Grenzfläche in die Keramik abzulenken, wenn diese unter Druckspannungen steht. In 4.2.4. konnte jedoch gezeigt werden, daß im betrachteten Verbund ($\dot{T} \approx 3K/min$) geringe Zugspannungen in der Keramik vorherrschen. Dies bedeutet, daß der Riß eher die Tendenz zeigt, in Richtung Metall zu

laufen, da dort das Maximum von $G(\theta)$ liegt (vgl. Abb. 4 und 2.2.4.). Die experimentelle Beobachtung, daß Risse, die von etwas keramikseitig versetzten Kerben ausgehen, in die Grenzzone laufen, bestätigt dies (Abb. 57). Die thermischen Zugspannungen im vorliegenden Verbund sind dementsprechend eher geeignet, einen aus der Grenzzone ausgewichenen Riß in diese zurückzuholen.

Die zusätzliche Mode-II-Belastung des Grenzzenenrisses aufgrund des Unterschieds im elastischen Verhalten der beiden Partner bei äußerer Mode-I-Belastung kann ebenfalls zur Veränderung der Rißausbreitungsrichtung führen, wobei der Riß stets in den elastisch weicheren Werkstoff hineinläuft /71,114/, also im betrachteten Fall in die Keramik. Die Anisotropiespannungen sind jedoch bei Leg.B/ VITA VMK 68 531* so gering (vgl. Tab. 1.), daß sie offensichtlich bereits von den geringen Zugspannungen überkompensiert werden (Abb. 57).

Zum Einfluß der inneren Spannung 1. Art bzw. der Anisotropiespannungen muß außerdem bemerkt werden, daß sie stets auf die gesamte Rißfront wirken. Wären sie die alleinige Ursache für die Rißablenkung aus der Grenzzone, so würde diese von der gesamten Rißfront verlassen; beobachtet wird jedoch ein lokales Ausweichen.



Abb. 57: Beginn der Rißausbreitung am Kerb einer Probe mit $T = 3K/min$

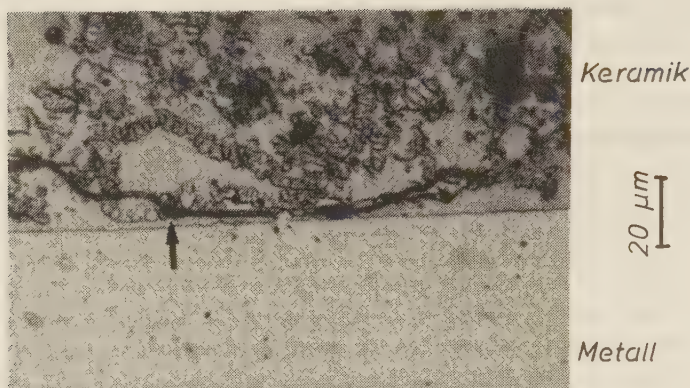


Abb.58: Rißablenkung durch einen Leuzitkristall
(5s geätzt in 4%-iger HF, mit Gold bedampft)

4.3.2.2. Wechselwirkung mit eingelagerten Kristallen

Die in der Glasphase eingebetteten kristallinen Bestandteile (hauptsächlich Leuzit) können die Rißausbreitung beeinflussen, indem

- das Spannungsfeld des Risses mit dem des Teilchens (vgl.Kap.4.2.1.) in Wechselwirkung tritt. Je nach Vorzeichen der Spannung schneidet der Riß das Teilchen oder umgeht es entlang der Phasengrenze Kristall/Glas/115/. Dies kann zur Auslenkung des Risses führen.
- der Kristallit für den Riß ein undurchdringliches Hindernis darstellt, so daß er es umgehen muß /53/.

Da wegen des hohen Rißwiderstands des Metalls eine Ausweichmöglichkeit nur in Richtung der Keramik besteht, können die Kristallite den Riß dorthin lokal ablenken.

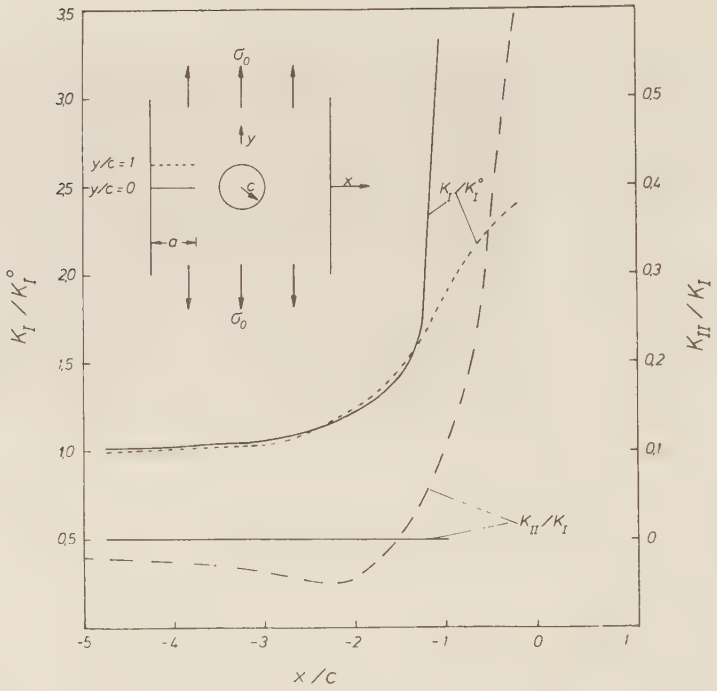
In Abb.58, die einen geätzten, mit Gold bedampften Schliff einer angerissenen Verbundprobe zeigt, wird dies experimentell bestätigt. Der Riß, der vorher schon in die Keramik abgelenkt war, nähert sich zunächst von rechts der Grenzfläche und läuft entlang dieser, bis er auf einen Leuzitkristall trifft, durch den er erneut in die Keramik abgelenkt wird.

4.3.2.3. Reaktionen zwischen Rißfront und Poren

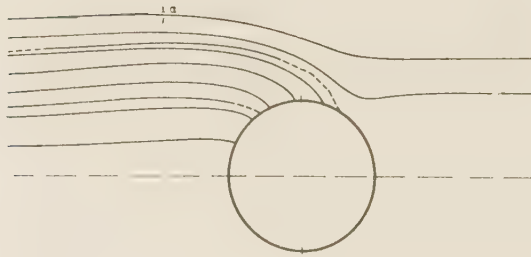
In der Grenzzone findet man stets eine gegenüber der homogenen Keramik erhöhte Anzahl von Poren, deren Spannungsfeld mit dem des belasteten Risses in Wechselwirkung tritt. Klein /111/ ermittelte mit Hilfe der Spannungsoptik experimentell die Spannungsintensitäten eines Risses in der Umgebung eines Kreislochs für den homogenen zweidimensionalen Fall. Das Ergebnis zeigt Abb.59a für $y/c = 0$ und $y/c = 1$. Läuft der Riß auf den Mittelpunkt des Loches zu, so steigt K_I (normiert auf den Spannungsintensitätsfaktor des Risses der Länge a ohne Kreisloch) stark an, so daß sich der Riß beschleunigt ausbreitet. K_{II} ist in diesem Fall stets Null. Ein Rißverlauf bei $y \neq 0$ führt ebenfalls zu einer Erhöhung von K_I , doch steigt K_{II} nach anfänglichem Verlauf im Negativen in unmittelbarer Nähe des Loches ($x/c > -1,5$) stark zu positiven Werten an. Wie in Kap. 2.2.1. bereits erläutert, führt eine "mixed-mode"-Belastung zum Ausweichen des Risses aus der Richtung senkrecht zur äußeren Zugspannungsrichtung. Der zunächst negative Wert von K_{II} bewirkt, daß der Riß von dem Loch wegläuft, um dann in dessen unmittelbarer Umgebung stark angezogen zu werden. Die von /111/ ebenfalls experimentell ermittelten Rißverläufe in der Umgebung eines Kreislochs bei äußerer K_I -Beanspruchung sind in Abb.59b dargestellt. Bemerkenswert ist, daß der Riß auch dann abgelenkt wird, wenn die Pore nicht geschnitten wird.

Unter der Annahme, daß die Spannungsverteilung um eine Pore im dreidimensionalen Fall prinzipiell ähnlich ist, können aufgrund der oben dargestellten Ergebnisse von Klein /111/ folgende Reaktionen der Poren mit der Rißfront erwartet werden (Abb.60*)):

*) Poren liegen nur in der Keramik vor



a



b

Abb.59: a) Spannungsintensitäten eines Risses in der Umgebung eines Kreislochs für den zweidimensionalen Fall /111/
 b) Experimentell ermittelter Rißverlauf für unterschiedliche y in der Umgebung des Kreislochs /111/

- Typ 1: Die Pore endet mit ihrem maximalen Durchmesser auf der Legierungsoberfläche. Dann wird der Grenzflächenriß nicht aus seiner Ausbreitungsrichtung ausgelenkt. Die Pore wirkt lediglich als Spannungskonzentrator, was eine erleichterte Rißausbreitung zur Folge hat.
- Typ 2: Der Mittelpunkt der Pore liegt außerhalb der Grenzzone, sie endet jedoch auf der Legierungsoberfläche. Aufgrund der nun auftretenden Mode-II-Belastung wird der Riß aus der Grenzzone in die Pore abgelenkt, wobei zunächst wegen der Spannungskonzentration ein geringerer Energieaufwand für die Rißausbreitung notwendig ist. Hat der Riß jedoch die Pore durchquert, so können zwei Phänomene zur Rißwiderstandserhöhung führen:
- i) Der große Krümmungsradius der Pore führt zur Rißabstumpfung /53/.
 - ii) Der Riß befindet sich in der Keramik. Auf dem Weg zurück zur Grenzzone (evtl. unterstützt durch die geringen thermischen Spannungen, 4.3.2.1.) muß wegen des höheren Rißwiderstands der Keramik und des größeren Rißwegs mehr Arbeit aufgewendet werden als beim Verlauf in der Grenzzone.
- Typ 3: Bis auf das Schneiden der Pore gilt das bei Typ 2 beschriebene Verhalten.

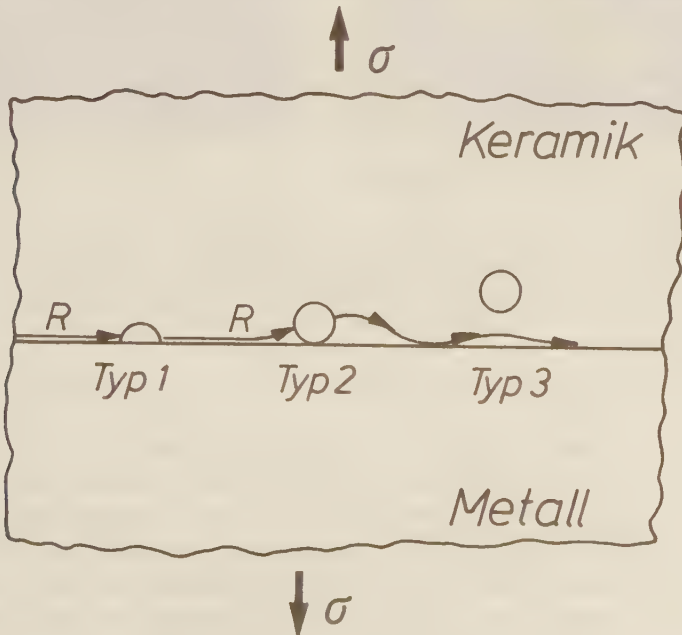


Abb.60: Schematische Darstellung der Proben Typen im Verbund und deren Einfluß auf die Rißausbreitung

Während sich Typ 3 experimentell kaum nachweisen läßt, können sowohl Typ 1 als auch Typ 2 bei fraktographischen Untersuchungen gefunden werden. Abb.61a zeigt Poren auf der metallseitigen Bruchfläche von Typ 2, die den Riß aus der Grenzzone ausgelenkt haben. Eine Pore vom Typ 1, der erheblich seltener gefunden wird, ist in Abb.61b zu erkennen. Der Riß wird in seiner Ausbreitungsrichtung nicht beeinflusst. Dem Bild ist ebenfalls wieder zu entnehmen, daß die Rißausbreitung bei diesen Proben nicht in der Grenzfläche Metall/Keramik, sondern in einem Abstand von 1 - 3 μm keramikseitig versetzt stattfindet (vgl. mit der Größe der EMT, die vom Riß teilweise tangiert werden).

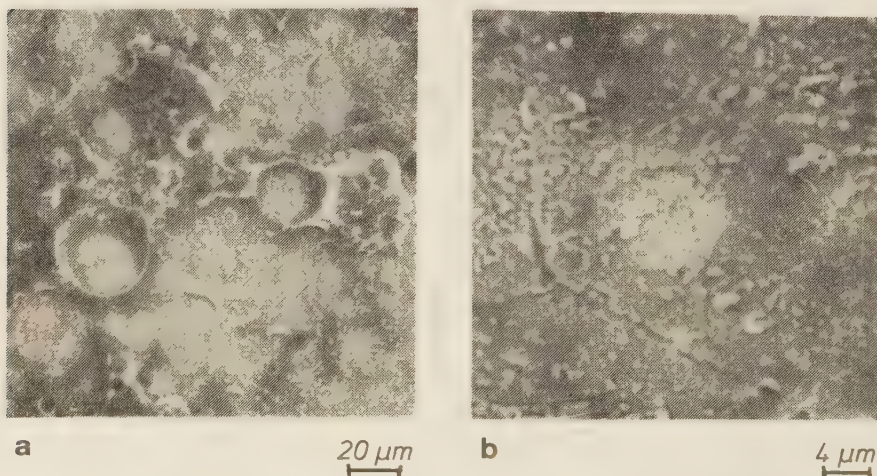


Abb.61: Pore auf metallseitiger Bruchfläche

- a) Mittelpunkt der Pore in der Keramik (Typ 2)
- b) maximaler Durchmesser der Pore an der Legierungsoberfläche (Typ 1)

4.4. Einfluß der Legierungszusammensetzung auf die Festigkeit der Grenzzone

In Kap. 2.1.2. wurde aufgezeigt, daß den gebräuchlichen Edelmetall-Aufbrennlegierungen geringe Mengen sogenannter Haftoxidbildner (HOB) zugegeben werden, denen nach erfolgter Oxidation eine Verbesserung der Benetzung des Metalls durch die Keramik aufgrund ihres kovalenten bzw. ionischen Bindungscharakters und somit eine Verbesserung der Haftung bei Raumtemperatur zugeschrieben wird. Inwieweit dies für die mechanische Festigkeit der Grenzzone zutrifft, soll im folgenden Kapitel anhand

einer unedelmetallfreien Legierung und an drei weiteren Legierungen mit unterschiedlichen HOB bei gleicher Edelmetallzusammensetzung überprüft werden (Tab.3). Die Herstellbedingungen der in diesem Kapitel untersuchten Proben waren die gleichen wie in Kap.4.3.

4.4.1. Unedelmetallfreie Legierung

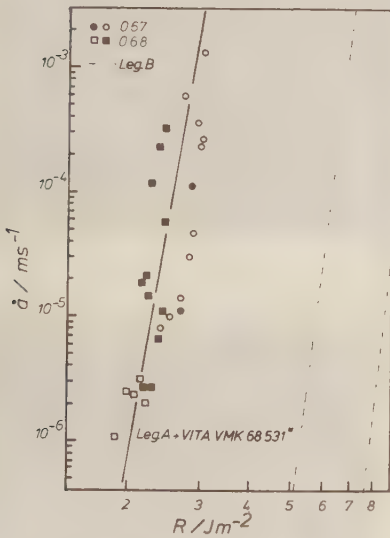


Abb.62 zeigt das Ergebnis der Rißausbreitungsmessung an zwei Verbundproben*) aus Leg.A und VITA VMK 68 531*. Der Rißwiderstand ist deutlich geringer als bei der in Kap.3.3. untersuchten Leg.B mit Haftoxidbildnern. Es liegt ein Rißausbreitungsverhalten entsprechend $\dot{a} \propto R^{n/2}$ vor. Die Streuung ist in diesem Fall jedoch weniger auf den Rißverlauf in der Grenzzone (vgl. unten), sondern vielmehr auf das geringe Lastniveau bei der Messung zurückzuführen, das an die Grenzen der Verwendbarkeit der eingesetzten Lastmeßdose stößt.

Abb.62: Rißausbreitungsverhalten in der Grenzzone des Verbunds Leg.A/VITA VMK 68 531* (Leg.-Oberfläche poliert, $T_B = 960^\circ\text{C}$, $t_B = 6\text{min}$, $\dot{T} = 5\text{K/min}$)

*) Der geringe Rißwiderstand dieses Verbunds führte dazu, daß die meisten Proben bereits während der langwierigen Präparation (Kap.3.1.3.1.) zu Bruch gingen

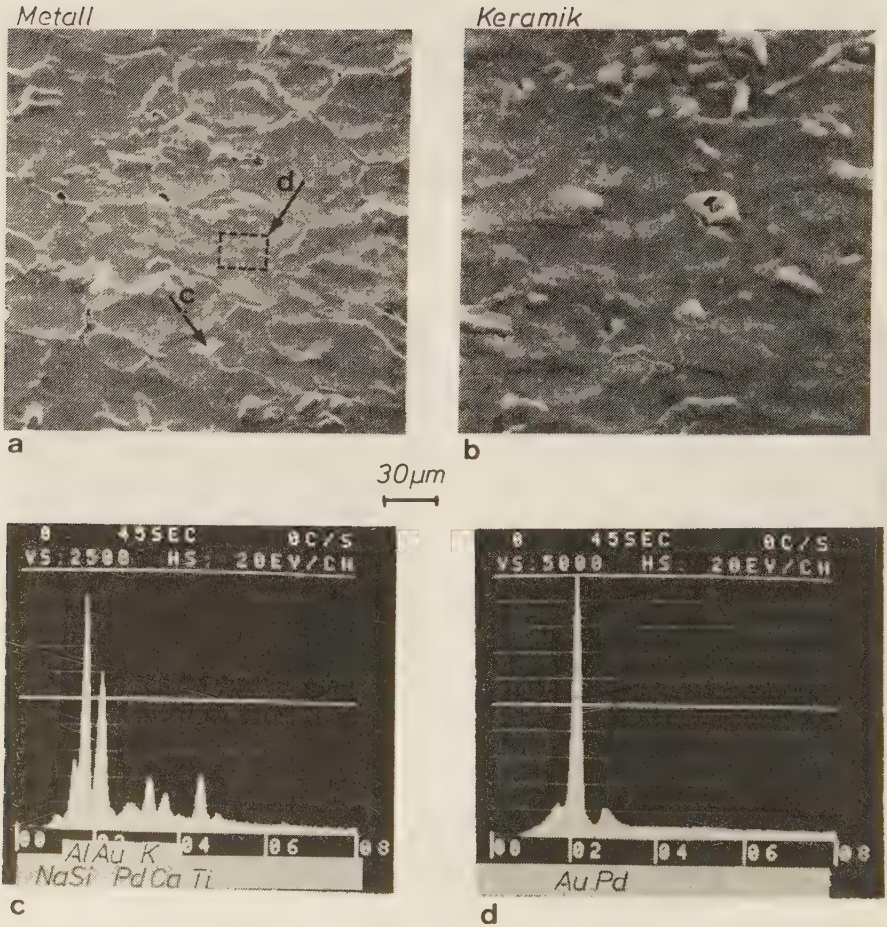


Abb.63: Ausschnitte der metallseitigen und keramikseitigen Bruchfläche des Verbunds Leg.A/VITA VMK 68 531* im REM mit EDAX-Analysen in den gekennzeichneten Bereichen

Auf der metallseitigen und keramikseitigen Bruchfläche (Abb.63) ist das durch die thermische Behandlung angeätzte Gefüge der Legierung zu erkennen. EDAX-Analysen im Bereich von Kornflächen zeigen (Abb.62d), daß auf der metallseitigen Bruchfläche im Gegensatz zu Leg.B keine keramischen Bestandteile zurückbleiben, was im übrigen auch durch die lichtmikroskopische Untersuchung bestätigt wird. Lediglich an Lunkern und Tripelpunkten

werden vereinzelt kleine Keramikpartikel gefunden (Abb.63c). Der Riß breitet sich also exakt entlang der wellig ausgebildeten Grenzfläche Metall/Keramik aus. Im Vergleich zum Verbund mit Leg.B wird auf der keramikseitigen Bruchfläche eine verringerte Porosität beobachtet. Als Konsequenz dieser Messungen kann festgehalten werden, daß eine hinreichende Festigkeit der Grenzzone nur dann erreicht werden kann, wenn HOB an der Legierungsoberfläche vorhanden sind, was in Übereinstimmung mit den in der Literatur zu findenden Ergebnissen steht. (Kap.2.1.2.). Im Falle der unedelmetallfreien Legierung ist nur eine schwache Adhäsion zwischen der Keramik und dem Metall vorhanden, die an einzelnen Punkten durch eine mechanische Verzahnung der Keramik in Fehlstellen (Lunkern etc.) der Legierungsoberfläche unterstützt wird.

4.4.2. Auswirkung verschiedener Haftoxidbildner auf die mechanische Festigkeit der Grenzzone

Die Auswirkung der verschiedenen HOB auf die Festigkeit der Verbindungszone wurde an Verbundproben aus Leg.B - D (Tab.3) und VITA VMK 68 531* bei gleichen Herstellparametern untersucht. Die bei Leg.B (vgl.Kap.4.3.)gefundene Variation des Rißverlaufs, die letztendlich für die Streuung des Rißwiderstands und für das variierende Rißausbreitungsverhalten verantwortlich war, wurde bei Leg.C - D ebenfalls gefunden. Insbesondere streute der Rißwiderstand zu Beginn der Rißausbreitung ähnlich gering wie bei Leg.B, was mit dem in diesem Bereich stets sehr geringen Anteil der Keramik auf der metallseitigen Bruchfläche in Verbindung steht. Proben mit wenig Keramikanteil auf der gesamten Bruchfläche liegen stets bei niedrigeren Rißwiderständen als Proben mit während der Rißausbreitung zunehmendem Keramikanteil. Somit kann auch bei Verbundproben der Leg. C - D die untere Begrenzung des Streubands als Maß für die Festigkeit der Grenzzone angesehen werden. Da aus den einzelnen $\log \dot{a}$ - $\log R$ -Darstellungen keine wesentlich neue Information zu erhalten ist, werden die Ergebnisse in einer vergleichenden Darstellung zusammengefaßt.

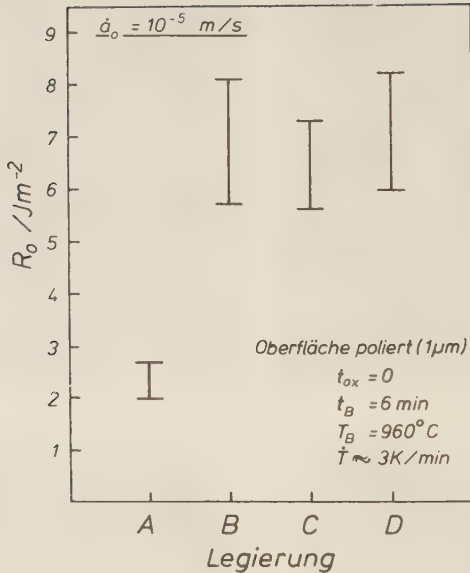


Abb.64: Rißwiderstand bei Verbundproben mit Legierungen unterschiedlicher Unedelmetallgehalte bei gleicher Edelmetallzusammensetzung

In Abb.64 ist die Breite der Streubänder des Rißwiderstands bei $\dot{a} = 10^{-5} \text{ m/s}$ für die untersuchten Legierungen A-D eingetragen. Nochmals fällt der deutliche Unterschied zwischen unedelmetallfreier Legierung und den Legierungen mit HOB auf, der sich auch im Rißverlauf (vgl.3.4.1.) manifestiert. Für die Legierungen B-D ist demhingegen kein Unterschied in der Festigkeit der Grenzzone festzustellen (untere Begrenzung des Streubands). Den Ergebnissen ist zu entnehmen, daß für das Zustandekommen einer guten Verbindung zwischen Edelmetall-Aufbrennlegierung und Dentalkeramik oxidierbare Elemente in der Legierung vorliegen müssen, die bei der Wärmebehandlung im Bereich der Oberfläche oxidiert werden (vgl.Kap.4.1.). Von geringerer Bedeutung ist offensichtlich die Art der HOB.

Das Ergebnis erscheint verständlich, wenn man den Rißverlauf und das Oxi-dationsverhalten der Legierungen mit in die Betrachtung einbezieht. In

Kap.4.1. konnte gezeigt werden, daß die Oxidation an Luft bei Leg.B-D stets im Innern der Legierung stattfindet, wobei der gefundene Unterschied der Eindringtiefen der inneren Oxidzonen für die Haftvermittlung von untergeordneter Bedeutung sein dürfte. Wichtiger erscheint im Zusammenhang mit der Haftentstehung die Tatsache zu sein, daß die inneren Oxide bei Leg. B-D an der Oberfläche enden. An diesen Stellen können die Dentalkeramik und die Haftoxide miteinander reagieren, was letztlich zu einer Verankerung der Dentalkeramik im Metall führt (vgl.4.1.6.). Wegen des vergleichbaren Oxidationsverhaltens der Legierungen kann davon ausgegangen werden, daß beim Aufbrennen der Keramik die gleichen Vorgänge ablaufen, wobei wegen des höheren Diffusionskoeffizienten von Zinn die Bildung einer Oxidschicht zwischen Metall und Keramik bei Leg.C nach kürzerer Brenndauer als bei Leg.B zu erwarten ist (vgl.Kap.4.1.).

Der Rißverlauf in der Grenzzone ist bei Leg.B-D sehr ähnlich. So breitet sich der Riß stets im keramikseitigen Teil der Grenzzone aus, wobei das Metall nur an sehr kleinen, exponierten Stellen (EMT, die weit in die Keramik hineinreichen) berührt wird. Beispiele hierfür sind in Abb.65 für Leg.D und in Abb.58 für Leg.B an Querschliffen angerissener Proben zu sehen. Die Ähnlichkeit im Rißverlauf wird ebenfalls auf den REM-Aufnahmen der metallseitigen Bruchflächen in Abb.52a für Leg.B*) und Abb. 66a und b für Leg.C und D dokumentiert. Bei allen drei Legierungen ist ein deutlich im Abstand von der Grenzfläche variierender Rißverlauf zu beobachten, der die Grenzfläche Metall/Keramik nie erreicht. In Abb.66c ist ein Ausschnitt der Bruchfläche von Leg.C bei höherer Vergrößerung zu sehen. EDAX-Analysen zeigten, daß es sich bei den kleinen, sehr hellen Teilchen um reines Edelmetall handelt, was wiederum bedeutet, daß diese vom Riß teilweise tangiert werden. Sehr schön sind auf dieser Aufnahme die Haftoxide zu erkennen, die durch die Legierungsoberfläche stoßen. Wegen der dünnen Schicht, die sich auf dem Metall befindet, erscheinen die Details der Legierung etwas unscharf.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß die Festigkeit der Grenzzone der untersuchten Edelmetall/Keramik-Verbundwerkstoffe durch Zulegieren unedler Bestandteile deutlich verbessert werden kann, was die in der Literatur allgemein vertretene Meinung bekräftigt (2.1.2.). Bei gleichen Herstellungsbedingungen und gleicher Edelmetallzusammensetzung kann kein Unterschied in der Wirkung der einzelnen Haftoxid-Elemente festgestellt werden, was wegen des vergleichbaren Oxidationsverhaltens und Rißverlaufs im Verbund plausibel erscheint.

*) Die EMT-Konzentration auf der Bruchfläche ist bei dieser Legierung geringer (vgl.4.1.6.)

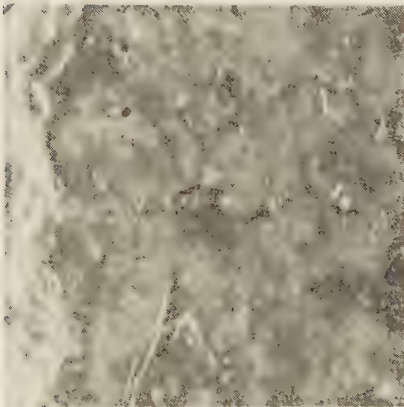


Abb.65: Querschliff einer angerissenen Probe der Legierung B. Der Riß berührt an exponierten Stellen (Pfeile) das Metall

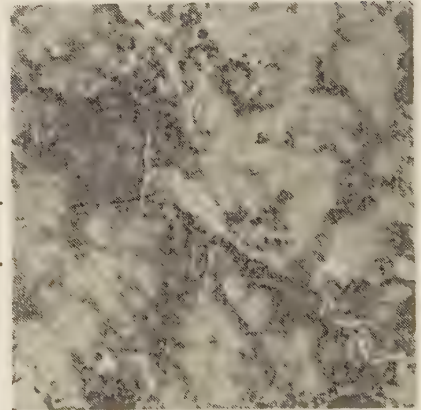
Keramik

20 μm

Metall



a



b

40 μm

Abb.66: Metallseitige Bruchflächen

- a) Leg.C;
- b) Leg.D;
- c) Der Riß tangiert EMT ("Abstandhalter")



10 μm

4.5. Einfluß der Herstellparameter auf die Rißausbreitung im Verbund (Leg.B)

4.5.1. Rauheit der Legierungsoberfläche

Die Rauheit der Oberfläche wurde vor dem Verblenden mit Keramik mit dem in Kap.3.6.3. beschriebenen Verfahren erzeugt und mit dem Perthometer quantitativ erfaßt. Als Maß für die Rauheit wurde der Profilrauigkeitsindex k_p gewählt, der die wahre Oberfläche der Legierung beschreibt.

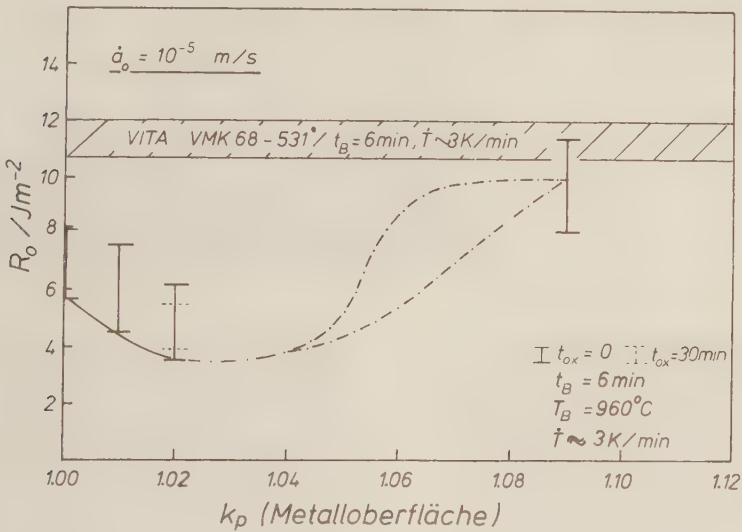


Abb.67: Einfluß der Oberflächenbehandlung der Legierung vor dem Verblenden auf den Rißwiderstand der Grenzzone

In Abb.67 sind die Streubänder des Rißwiderstands bei $\dot{a} = 10^{-5}$ m/s aus den hier nicht dargestellten log $\dot{a}$ - log R-Darstellungen als Funktion von k_p eingetragen. Für die Festigkeit der Grenzzone ist bei kleinen k_p entsprechend der Ausführungen in Kap.4.3. und 4.4. die untere Begrenzung des Streubands maßgebend. Dies gilt nicht für die Messung bei k_p ≈ 1,09 (siehe unten). Der Rißwiderstand fällt zunächst ab, um nach Durchlaufen eines nicht genau zu lokalisierenden Minimums bis in die Nähe der homogenen Keramik anzusteigen (zwei mögliche Verläufe sind angedeutet). Der anfäng-

liche Abfall des Reißwiderstands steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Literatur, die bei Rauigkeitssteigerung einen leichten Anstieg /48/ bzw. keine Veränderung /35/, jedoch nie einen Abfall der Festigkeit finden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das gefundene Verhalten eine spezielle Eigenart der untersuchten Legierung ist, die in ihrem Oxidationsverhalten begründet ist. Dies soll im folgenden erläutert werden:

Die Oxidationsuntersuchungen in Kap. 4.1. zeigten, daß

- bei der Oxidation einer geschliffenen Probe der Leg.B an Luft auf der Legierungsoberfläche ein Edelmetallnetz entsteht
- die Oxidationsvorgänge zu Beginn der Aufbrennphase der Keramik vergleichbar mit denen an Luft sind,

d.h. daß beim Aufbrennen der Keramik auf das Metall ebenfalls ein Edelmetallnetz entsteht, das die gesamte Legierungsoberfläche überzieht. Aus Kap.4.4.1. ist bekannt, daß die "Haftfestigkeit" zwischen der unedelmetallfreien Edelmetall-Legierung und der Keramik sehr gering ist. Ein zunehmender Anteil des Reißverlaufs entlang der Grenzzone unedelmetallfreie Legierung/Keramik führt dementsprechend zum Abfall des Reißwiderstands. Die lichtmikroskopische Betrachtung der metallseitigen Bruchfläche zeigt tatsächlich metallisch glänzende Bereiche, wobei gleichzeitig die Schleifriefen sehr deutlich zu erkennen sind (Abb.68). Im Gegensatz zu den polierten Proben gleicher Herstellung findet man an Querschleifen, daß der Reiß teilweise an der Grenzfläche Metall/Keramik verläuft. Diese Beobachtungen bestätigen die Vermutung, daß der Reißwiderstand durch die Anwesenheit großer Bereiche reiner Edelmetall-Legierung abgesenkt wird.

Die Reißwiderstandsmessung an 30 Minuten voroxidierten, verblendeten Proben gleicher Rauigkeit führt zum gleichen Ergebnis wie an nicht voroxidierten Proben (Abb.67). In Kap. 4.1. wurde die Bildung eines Edelmetallnetzes auf der Oberfläche dieser Legierungsproben nachgewiesen, auf das auch in diesem Fall die Absenkung des Reißwiderstands gegenüber den polierten Proben zurückzuführen ist. Folgende experimentelle Ergebnisse bestätigen dies:

- In Abb.69 ist deutlich zu erkennen, daß der Reiß in vielen Bereichen exakt an der Grenzfläche Metall/Keramik verläuft. Nur an Unebenheiten der Legierungsoberfläche weicht er in die Keramik aus.

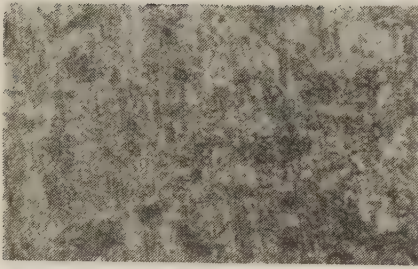


Abb.68: Metallseitige Bruchfläche eines Verbunds aus Leg.B/ VITA VMK 68 531* mit geschliffener Legierungsoberfläche ($t_{ox}=0$).

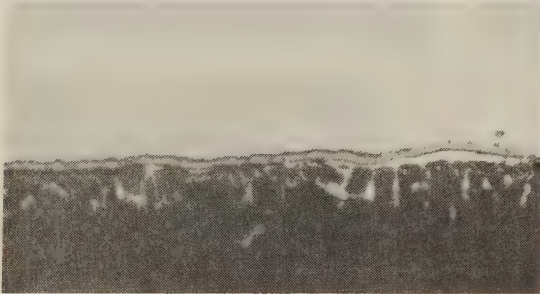


Abb.69: Rißverlauf entlang der Grenze Metall/ Keramik (Leg.- Oberfläche geschliffen)
($k_D = 1,02$,
 $t_{ox} = 30min$)

20 μm

Metall

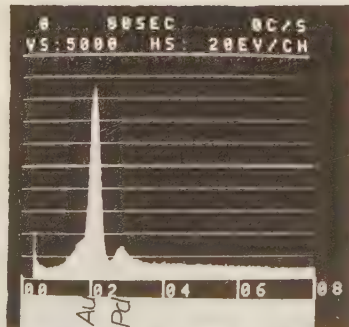


a

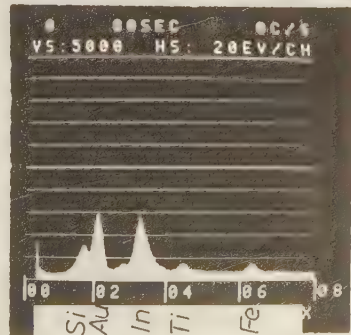
Abb.70: EDAX-Analyse auf (b) bzw.zwischen der Schleifriefe (c) in Abb.(a)

40 μm

b



c



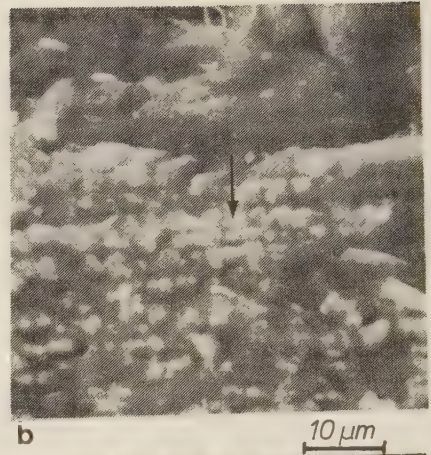
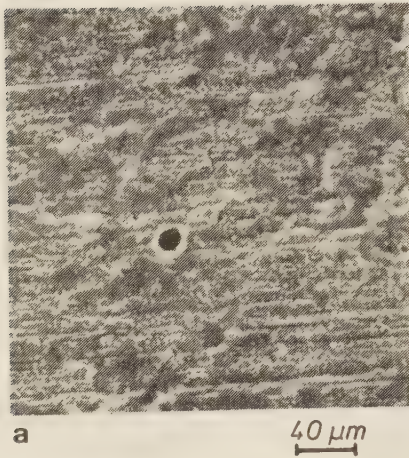


Abb.71: Keramikseitige Bruchfläche eines Verbunds mit der vorher geschliffenen Leg.B

- a) Abdruck der Schleifriefen
- b) Haftoxidteilchen, die aus den Vertiefungen zwischen den Schleifriefen des Metalls herausgezogen wurden
- c) EDAX-Analyse der Haftoxide

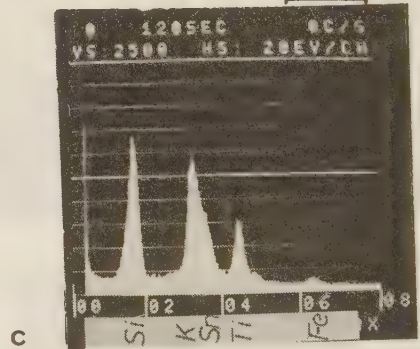


Abb.72: Rißverlauf bei einem Verbund mit vor dem Verblenden sandgestrahlter Legierungsoberfläche

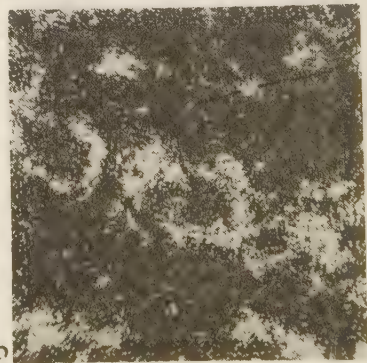
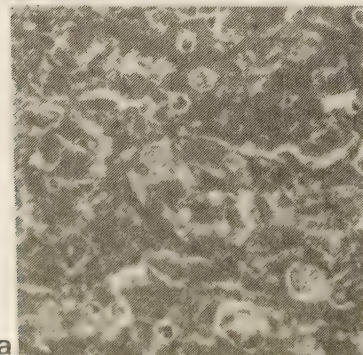


Abb.73: a) Metallseitige Bruchfläche eines Verbunds mit vorher sandgestrahlter Legierungsoberfläche
b) Röntgenverteilungsbild der gleichen Stelle

- Auf der metallseitigen Bruchfläche sind die Schleifriefen*) deutlich zu sehen (Abb.70a), deren EDAX-Analyse nur die Elemente der reinen Edelmetall-Legierung liefert (Abb.70b). Das bedeutet, daß der Riß an diesen Stellen die Grenzfläche Metall/Keramik erreicht. Zwischen den Schleifriefen werden neben den Haftoxidelementen auch in geringen Mengen Bestandteile der Keramik (z.B. Titan) gefunden (Abb.70c). Dies läßt auf eine gute Benetzung der Haftoxide durch die Keramik schließen, da selbst kleine Hohlräume der Legierungsoberfläche ausgefüllt werden. Der Riß weicht an einigen Stellen in die Keramik aus (vgl.Abb.69).
- Auf der keramikseitigen Bruchfläche ist der Abdruck von Bereichen der Legierungsoberfläche, insbesondere der Schleifriefen, deutlich zu erkennen (Abb.71a). Dieser kann nur entstehen, wenn der Riß exakt der Grenzfläche Metall/Keramik folgt. Die hellen Teilchen, die aus den Vertiefungen zwischen den Schleifriefen der Legierungsoberfläche herausgerissen wurden, sind Haftoxide ($\text{SnO}_2, \text{In}_2\text{O}_3$). (Abb.71b und c). Wegen der geringen Größe der Haftoxid-Teilchen wird die darunter befindliche Keramik ebenfalls analysiert, doch kann deutlich Sn nachgewiesen werden (vgl.3.1.1.3.).

Wiederum ist die fehlerfreie Anlagerung der Haftoxide an die Keramik zu erkennen, deren in Kap.4.1. gefundene Feinkörnigkeit bestätigt wird. Dieser Befund zeigt, daß die Haftfestigkeit zwischen den Haftoxiden und der Keramik sehr gut ist, daß das Oxid jedoch nicht in der Keramik gelöst wird. Der Abfall des Rißwiderstandes mit zunehmendem k_p ist also auf die Bildung des Edelmetallnetzes beim Aufbrennvorgang bzw. bei der Voroxidation zurückzuführen, dessen Haftfestigkeit zur Keramik gering ist. Der Rißwiderstand ist jedoch deutlich höher als bei Verbundproben mit unedelmetallfreier Legierung, da das Edelmetallnetz der Keramik noch genügend Verankerungspunkte für die Keramik im Metall bietet. Ein rißwiderstandserhöhendes lokales Ausweichen des Risses in die Keramik wird ebenfalls beobachtet.

Die Ursache für den starken Anstieg des Rißwiderstands bei den sandgestrahlten Proben ($k_p \approx 1,09$) wird aus den fraktographischen Untersuchungen deutlich. Die Grenzfläche dieses Verbunds ist stark zerklüftet, so daß der Riß dieser aus geometrischen Gründen und wegen der von außen wirkenden Spannung nicht folgen kann (Abb.72). Er verläuft größtenteils in der Keramik und berührt nur noch an exponierten Stellen die Grenzzone. Abb.73

*) dies gilt auch im LM, wo ebenfalls metallisch blanke Stellen gefunden werden

zeigt ein REM-Bild der metallseitigen Bruchfläche einer sandgestrahlten Probe, auf dem kaum noch Bereiche aus Metall zu erkennen sind. Die Au-Röntgenverteilungsaufnahme des gleichen Bildausschnittes verdeutlicht, daß der Anteil der Rißausbreitung nahe der Metall/Keramik-Grenzfläche sehr gering ist. Die Erhöhung des Rißwiderstands ist folglich nicht auf eine Erhöhung der Festigkeit der Grenzzone, sondern auf eine Verlagerung des Rißverlaufs in die Keramik zurückzuführen. Dementsprechend kann die untere Begrenzung des Streubands in Abb.67 nicht als Maß für die Haftung verwertet werden. Vielmehr charakterisiert die obere Begrenzung die Festigkeit der homogenen Keramik (Abb.67), wobei die Abweichungen zu kleineren R durch die lokale Berührung der schwächeren Grenzzone verursacht wird. Der Riß verläuft an den Berührungsstellen entlang der Grenzfläche Metall/Keramik. Dies bestätigen zum einen EDAX-Untersuchungen, die in diesem Bereich nur Elemente der Edelmetall-Legierung, jedoch keine Bestandteile der Keramik nachweisen. Zum anderen zeigen Rißverlaufs-Untersuchungen am Querschliff angerissener Proben, daß der Riß bis an die Grenzfläche Metall/Keramik heranläuft (Abb.72). Diese Beobachtungen und die Ergebnisse aus den Oxidationsuntersuchungen oberflächenverformter Legierungsproben legen den Schluß nahe, daß auch bei den sandgestrahlten Proben der Leg.B Bereiche reinen Edelmetalls mit geringer Haftfestigkeit zur Keramik vorliegen, die speziell im Zusammenhang mit der Rißentstehung in die Beurteilung der Festigkeit des Verbunds mit einbezogen werden müssen.

4.5.2. Brenndauer

Auf die Darstellung der $\log \dot{a}$ - $\log R$ -Diagramme für verschiedene Brenndauern t_B wird ebenfalls wieder verzichtet. Für sie gilt (abgesehen vom Absolutwert des Rißwiderstands) analoges wie in Kap. 4.3. und 4.4.. In einem zusammenfassenden Diagramm (Abb.74) ist die Abhängigkeit des Rißwiderstands von der Brenndauer für nicht voroxidierte und 6min voroxidierte Verbundproben aus Leg.B und VITA VMK 68 531* zu sehen, wobei die Breite der Streubänder des Rißwiderstands bei $\dot{a} = 10^{-5} \text{m/s}$ eingezeichnet ist. Die untere Begrenzung kann als Maß für die Festigkeit der Grenzzone angesehen werden (Kap.3.3.).

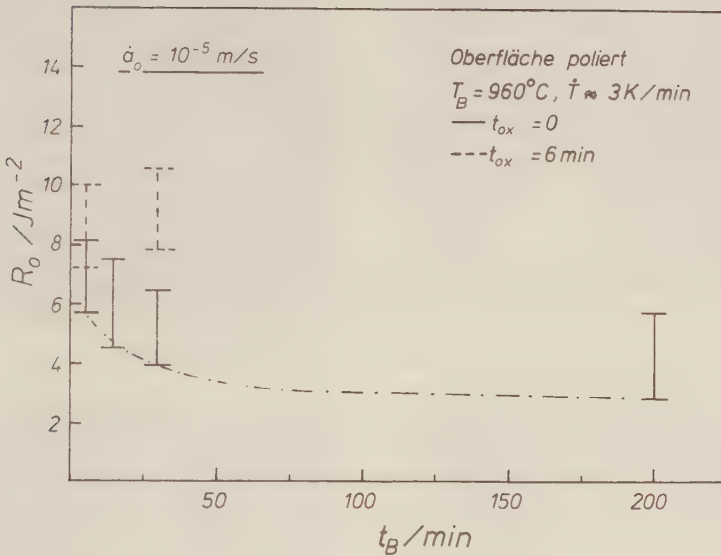


Abb.74: Einfluß der Brenndauer auf den Rißwiderstand polierter Proben mit und ohne Voroxidation

$t_{ox} = 0$: Mit zunehmender Brenndauer nimmt der Rißwiderstand ab, wobei der Abfall bei kleinen Zeiten besonders stark ist. Als Ursache für diese Abnahme von R scheidet die Festigkeit der Keramik aus, da diese mit zunehmender Brenndauer ansteigt (Kap.4.2.2.2.).

Verantwortlich für den Abfall des Rißwiderstands ist offensichtlich die gleichzeitig mit t_B zunehmende Dicke der Haftoxidschicht zwischen Metall und Keramik (Kap.4.1.2.), die ab $t_B = 200 \text{ min}$ lichtmikroskopisch nachgewiesen werden konnte. Der steile Abfall bei kleinen t_B deutet an, daß bereits dünne Schichten ausreichen, um die Grenzfläche merklich zu schwächen. Die EDAX-Analyse der metallseitigen Bruchfläche (Abb.75) zeigt, daß nach 30 Minuten eine starke Anreicherung der Haftoxide in der das Metall überziehenden Schicht vorhanden ist, die die bei $t_B = 6 \text{ min}$ deutlich übersteigt. Mit zunehmender Brenndauer sind die Details der Legierungsoberfläche auf der metallseitigen Bruchfläche immer schlechter zu erkennen (Abb.52a, Abb.76), was auf die steigende Schichtdicke zurückzuführen ist, die auf der metallseitigen Bruchfläche zurückbleibt. Mit t_B wird folglich der Ab-

stand des Risses von der Metalloberfläche größer, was jedoch nicht bedeutet, daß der Riß zunehmend in der Keramik verläuft, sondern, daß die Grenzzone breiter wird. Die Tatsache, daß der Riß bei diesen Proben nie das Metall erreicht, zeigt weiter, daß die Verbindung zwischen Legierung und Haftoxid höhere mechanische Festigkeit besitzt.

Die Ursache für die rißwiderstandsmindernde Wirkung der Haftoxidschicht konnte nicht eindeutig geklärt werden. Folgende Möglichkeiten stehen zur Diskussion:

- i) Geringer Rißwiderstand des Übergangs Haftoxid/Keramik. Der zunehmende Abstand des Rißverlaufs von Metall bei steigender Brenndauer würde dadurch verständlich. Andererseits deuteten Ergebnisse aus 3.5.1. auf eine gute Haftung zwischen Haftoxid und Keramik hin (Abb.71a).
- ii) Geringe Festigkeit des Haftoxids. Eine Beurteilung fällt schwer, da die Festigkeitsdaten des vorliegenden Haftoxids nicht bekannt sind. Doch weist die Beobachtung, daß Haftoxide aus den Vertiefungen der Schleifriefen herausgerissen wurden, darauf hin, daß die Festigkeit zwischen den einzelnen Oxidkörnern nicht so groß ist wie zwischen Haftoxid und Keramik. Möglicherweise ist auch die aufgelockerte Struktur des Übergangs Haftoxid/Keramik (Abb.33) für den R-Abfall verantwortlich, zumal auf der keramikseitigen Bruchfläche im Glas eingebettete, sehr kleine Haftoxidpartikel gefunden werden (Abb.77).
- iii) Thermische Spannungen
Die Ausdehnungskoeffizienten der Legierung und der Dentalkeramik sind mehr als dreimal so groß wie die der Haftoxide (Kap.4.1.6.). Beim Abkühlen von der Brenntemperatur entstehen deshalb in der Haftoxidschicht hohe Druckspannungen, während sich im angrenzenden Metall bzw. in der Keramik Zugspannungen bilden, die zu einer Erniedrigung des Rißwiderstandes im Bereich der Grenzzone führen (Kap.2.2.3.1.). Das Auftreten von sogenannten "Spätsprüngen" an nicht voroxidierten, lange gebrannten Proben mit nominell geringen thermischen Spannungen (langsame Abkühlung, vgl.4.2.4.) spricht für die thermischen Spannungen als Ursache für die Rißwiderstand-Erniedrigung bei zunehmender Brenndauer t_B . Die starke Stufen- und Mikrorißbildung ist ein weiterer Hinweis (Abb.76) für einen komplexen Spannungszustand.

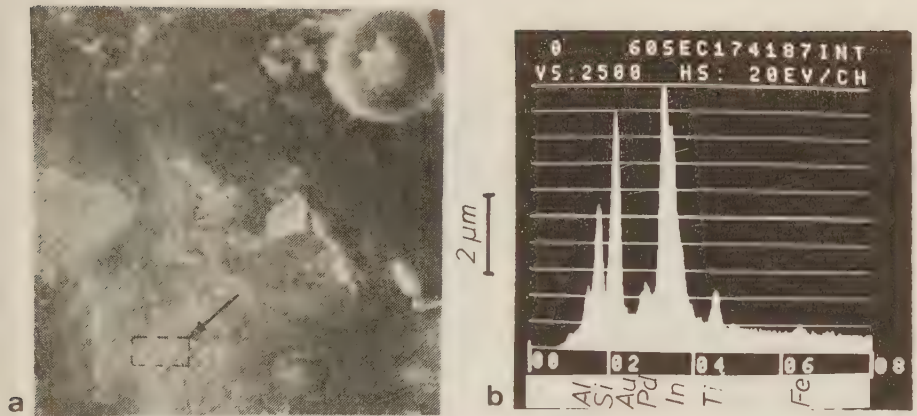


Abb.75: Metallseitige Bruchfläche einer 30 min gebrannten Verbundprobe

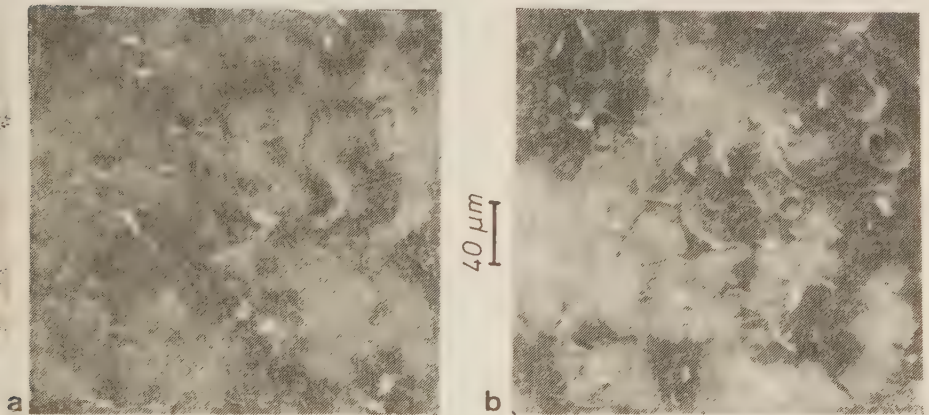


Abb.76: Metallseitige Bruchfläche einer a) 30 Minuten und b) 200 Minuten gebrannten Verbundprobe aus Leg.B/VITA VMK 68 531*

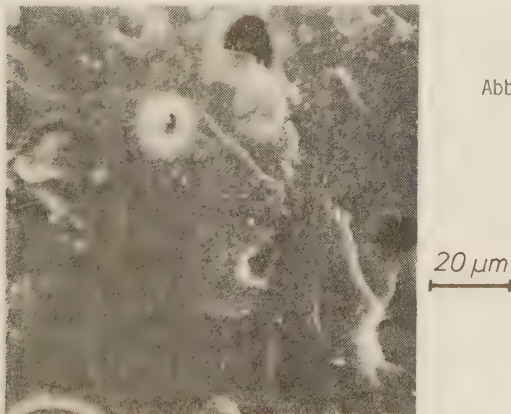


Abb.77: Keramikseitige Bruchfläche einer 200 Minuten gebrannten Verbundprobe mit kleinen Haftoxidteilchen

$t_{ox} = 6\text{min:}$

Eine Steigerung der Brenndauer von 6 auf 30min führt bei 6 Minuten voroxidierten Proben*) zu einem Anstieg des Rißwiderstandes (Abb.74, gestrichelte Streubalken). Die Ursache für dieses Verhalten ist zum einen im Oxidationsverhalten der Legierung (Kap.4.1.), zum anderen in der t_B - Abhängigkeit des Rißwiderstandes der Keramik (Kap.4.2.2.2.) zu suchen.

- i) Durch die Voroxidation wird zunächst eine an metallischem Sn und In verarmte Randschicht in der Legierung erzeugt. Dies führt zu einer Inkubationszeit (t_{Bi}) für die Bildung der R-mindernden Haftoxidschicht an der Oberfläche des Metalls beim Aufbrennen der Keramik (Kap.4.1.2.).

Da es wegen der Inkubationszeit (i) zunächst zu keiner Schwächung der Grenzzone kommt, steigt der Rißwiderstand des Verbunds bei steigendem t_B mit dem Rißwiderstand der Keramik. Ist die Inkubationszeit überschritten ($t_{Bi} > t_{ox}$, Kap.4.1.2.), so führt die R-mindernde Bildung der Haftoxide außerhalb des Metalls zu einer Schwächung der Grenzzone. Bei großem t_B kommt es zu einem Abfall der Verbundfestigkeit, da R (Keramik) schon bei relativ kleinem t_B einen Sättigungswert erreicht. Die Überlagerung von i) und ii) führt folglich zu einem Maximum von R bei kleinen Brenndauern ($6 < t_B/\text{min} < 30$). Bei großen t_B wird sich der Rißwiderstand dem Wert der nicht voroxidierten Probe nähern, da dort die Grenzzone im wesentlichen die Festigkeit des Verbunds bestimmt.

Die mikroskopische Untersuchung der Rißverläufe und der metallseitigen Bruchflächen zeigt, daß der Riß bei $t_B = 6\text{min}$ an einigen Stellen die Grenzfläche Metall/Keramik berührt (Kap.4.5.3.), während er bei $t_B = 30\text{min}$ ähnlich der nicht voroxidierten und lange gebrannten Proben stets in deutlichem Abstand davon verlief. Die EDAX-Analyse weist bei $t_B = 30\text{min}$ bereits deutliche Anreicherungen von Haftoxiden nach (Abb.78), deren Konzentration jedoch geringer als bei nicht voroxidierten Proben und gleicher Brenndauer ist (Abb.75). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei $t_B = 30\text{min}$ das Maximum des Rißwiderstands in der Grenzzone bereits überschritten ist.

*) Die Auswirkung der Voroxidation auf die Rißausbreitung wird detailliert im Kap.4.5.3. behandelt

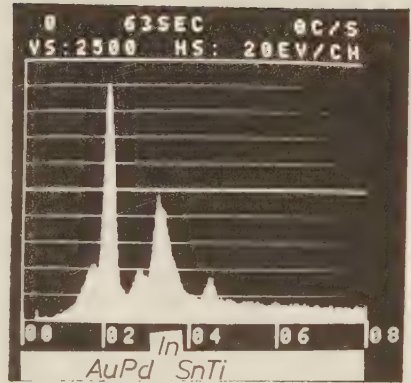
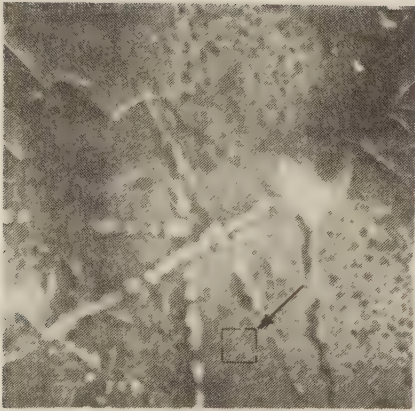


Abb.78: EDAX-Analyse auf der metallseitigen Bruchfläche
($t_{ox} = 6\text{min}$, $t_B = 30\text{min}$)

4.5.3. Voroxidationsdauer

Der Einfluß der Voroxidationsdauer auf den Reißwiderstand von Verbundproben mit Leg.B, deren Oberfläche vor dem Verblenden geschliffen bzw. poliert wurde, ist in Abb.79 dargestellt. Nach einem zunächst steilen Anstieg durchläuft der Reißwiderstand (bei polierter Oberfläche) ein relatives Maximum und nimmt nach Durchschreiten eines relativen Minimums erneut langsam zu. Die untere Begrenzung der Streubänder ist aufgrund des analogen Reißausbreitungsverhaltens zu Kap.4.3. wiederum ein Maß für die Festigkeit der Grenzzone.

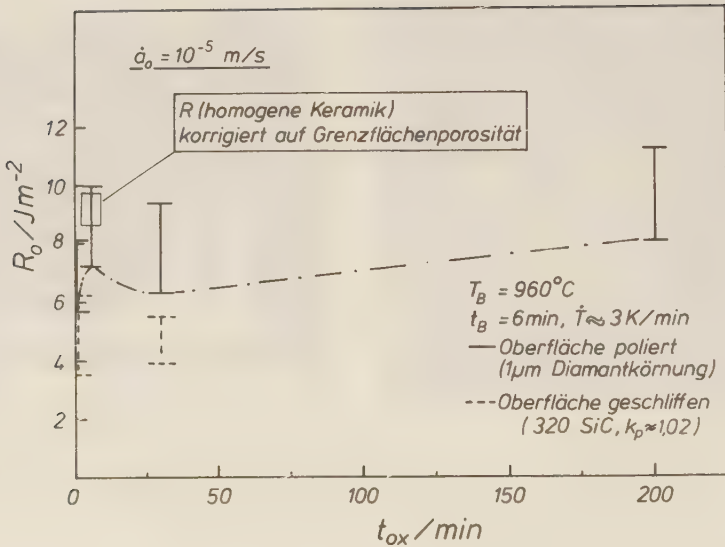


Abb.79: Einfluß der Dauer der Oxidation der Legierung vor dem Verblenden mit Keramik

Die Ursachen für den Verlauf von R sind hauptsächlich im Oxidationsverhalten der Legierung (Kap.4.1.) zu suchen. Dabei laufen für den späteren Verbund sowohl festigkeitssteigernde als auch festigkeitsmindernde Vorgänge nebeneinander ab, so daß eine getrennte Betrachtung der einzelnen Einflußgrößen als sinnvoll erscheint.

a) Oxidbildung:

Bei der Voroxidation werden die in der Legierung gelösten HOB im Bereich des Legierungsrandes oxidiert und als innere Oxide auf Korngrenzen und im Volumen mit Verbindung zur Oberfläche ausgeschieden. Nach der Verblendung dieser oxidierten Proben mit Keramik erhält man je nach t_{ox} eine Grenzflächenstruktur, wie sie in Abb.39a und b schematisch dargestellt ist. Die Phasengrenze Haftoxid/Keramik liegt unterhalb der Legierungsoberfläche, die Bildung der festigkeitsmindernden Haftoxidschicht zwischen Metall und Keramik wird ($t_{ox} > t_B$, vgl. Kap.4.1.2.) verhindert. Die Festigkeitseigenschaften der Keramik bleiben somit bis in unmittelbare Nähe der Metall-

Keramik-Grenzfläche erhalten. Gleichzeitig entstehen jedoch Gebiete reinen Edelmetalls zwischen den Haftoxiden, deren Haftfestigkeit zur Keramik gering ist (4.4.1.). Wegen der hohen Mikrorauigkeit der Grenzfläche Metall/Keramik (Abb.80a) können diese vom Riß aus geometrischen Gründen nur an einigen Stellen tangiert werden, was auch die Rißverlaufsuntersuchungen bestätigen (Abb.80b). Auch die Betrachtung der Bruchflächen im REM beweist, daß der Riß sehr nahe der Grenzfläche Metall/Keramik verläuft (Abb.81). Auf dieser Aufnahme ist gut die hohe Dichte der Durchstoßpunkte der Oxide durch die Legierungsoberfläche und deren gleichmäßige Verteilung zu erkennen, was auf eine langsam oxidierende Korngrenze hinweist. Nur an wenigen Erhebungen wird das Metall (sehr heller Kontrast) berührt. Der Riß breitet sich also vorwiegend in der Keramik aus.

b) Unedelmetallfreie Kornsäume:

Die Voroxidation führt, speziell bei langen Glühdauern, zur Bildung von oxidfreien Kornsäumen, die aus der reinen Edelmetall-Legierung bestehen und meist sehr glatt sind (vgl.Kap.4.1.). Da die Haftfestigkeit zwischen der unedelmetallfreien Legierung und der Keramik schlecht ist, führt ein gehäuftes Auftreten solcher Bereiche zum Abfall des Rißwiderstands am Verbund. Abb.82a zeigt eine typische Bruchfläche einer 30 Minuten voroxidierten Probe im Lichtmikroskop, bei der neben den dunklen Bereichen (Rißverlauf in der Keramik) deutlich metallisch blanke Stellen zu erkennen sind, die sich bevorzugt an Lunkern (Abb.82), als Orte erhöhter Korngrenzenoxidations-Geschwindigkeit, bilden. Bei kurzen t_{ox} werden solche Bereiche kaum gefunden. Abb.82b ist zu entnehmen, daß auch in den Körnern metallisch blanke Stellen (teilweise nur helle Punkte) auftreten. Dies sind Orte, in denen der Riß entweder EMT oder Unebenheiten der Metalloberfläche berührt.

c) Edelmetall-Teilchen:

Die Wirkung der EMT auf den Rißwiderstand scheint konzentrations- und morphologieabhängig zu sein. Liegen sie zusammengewachsen vor (Extremfall: geschliffene Oberfläche, Kap.4.5.1.), so wirken sie rißwiderstandsernieuernd, da der Riß entlang deren Grenze zur Keramik einen großen, ebenen Bereich mit geringem Rißwiderstand vorfindet. Ein Beispiel hierfür ist auch in Abb.82b) (markiert) zu sehen. Liegen sie in geringerer Konzentration und einzeln vor, so können sie als "Abstandshalter" für den Riß von der eigentlichen Metalloberfläche dienen (vgl.Abb.64c). Liegen keine EMT vor,

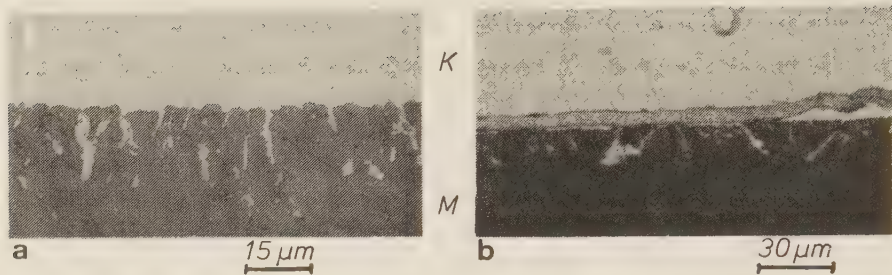


Abb.80: a) Mikrorauhe Grenze zwischen Metall und Keramik bei $t_{ox}=200\text{min}$
b) Rißverlauf in der Grenzzone des Verbunds mit $t_{ox}=30\text{min}$

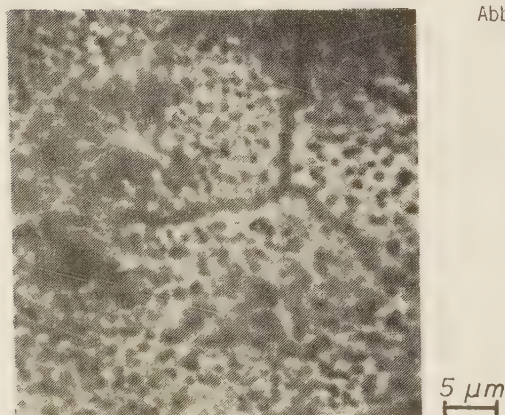


Abb.81: Ausschnitt einer metallseitigen Bruchfläche einer Verbundprobe mit $t_{ox}=200\text{min}$ ohne EMT

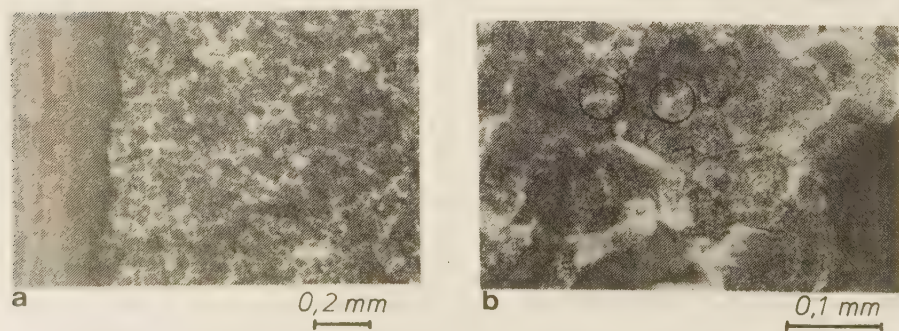


Abb.82: Metallseitige Bruchfläche einer 30Minuten voroxidierten Probe im Lichtmikroskop; helle Bereiche sind metallisch blank

so wird stets ein der Grenzfläche sehr naher Rißverlauf beobachtet (Abb.81). Mitunter wird die Ablosung der EMT von der Legierungsunterlage beobachtet. Dies führt zu einer Rißwiderstandssteigerung, da beim Abtrennen der EMT plastische Verformungsarbeit geleistet werden muß. Die Anzahl der EMT auf der keramikseitigen Bruchfläche ist bei langen Voroxidationsdauern größer.

Die unter a-c genannten Veränderungen der Legierungsoberfläche wirken sich bei unterschiedlichen t_{ox} auf den Rißwiderstand aus. Bereits bei kurzer Oxidation ($t_{ox} < t_B$) wird die Bildung einer festigkeitsmindernden Haftoxidschicht zwischen Metall und Keramik verhindert; die Phasengrenze Haftoxid/Keramik befindet sich unterhalb der Legierungsoberfläche (vgl.Kap.4.1.). Die Bildung von oxidfreien Kornsäumen wird jedoch kaum beobachtet. Die Festigkeit der Keramik bestimmt somit im wesentlichen die der Grenzzone, wobei z.B. unedelmetallfreie Stege zwischen den Haftoxiden oder EMT eine Verringerung des Rißwiderstands bewirken können. Beim Vergleich mit dem Rißwiderstand der homogenen Keramik muß die höhere Porosität der Grenzfläche berücksichtigt werden, die etwa eine 20%-ige Verminderung von R der homogenen, dichten Keramik verursacht (vgl.Abb.45a). Der Wert für die Keramik hoher Porosität bei 100% rel.LF ist in Abb.79 eingezeichnet. Er liegt im oberen Streuband der Rißwiderstandsmessung am Verbund bei $t_{ox}=6\text{min}$. Es kann also festgehalten werden, daß bereits bei kurzer Glühdauer festigkeitsmindernde Einflüsse der Grenzfläche Metall/Keramik (EMT, Stege) vorhanden sind, die den im wesentlichen von der Festigkeit der Keramik bestimmten Rißwiderstand in der Grenzzone absenken. Mit zunehmendem t_{ox} wird der Anteil der unedelmetallfreien Kornsäume größer, was zu einem Abfall des Rißwiderstands führt (Kap. 4.4.1.). Der erneute Anstieg von R bei großen t_{ox} kann auf die Zunahme der Mikrorauigkeit der Oberfläche und der damit verbundenen geometrischen Behinderung des Rißverlaufs entlang der Grenzfläche und auf die zunehmende Anzahl von abgelösten EMT auf der keramikseitigen Bruchfläche (c) zurückgeführt werden (vgl. Abb.39b).

Die deutlich tiefer liegenden Rißwiderstände der geschliffenen Proben sind auf die Bildung des Edelmetallnetzes zurückzuführen, das auch beim Aufbrennen ohne vorangehende Voroxidation der Legierung entsteht. Deshalb tritt auch keine Veränderung des Rißwiderstandes bei der Voroxidation ein.

Die Oxidation der Legierungsoberfläche polierter Proben führt zu einer erhöhten Festigkeit der Übergangszone Metall/Keramik. Das beste Ergebnis erhält man, wenn t_{ox} so gewählt wird, daß keine festigkeitsmindernden, unedelmetallfreien Kornsäume entstehen. Für die Voroxidation sollte weiter

$t_{ox} > t_B$ gelten, da sonst erneut die Bildung einer Haftoxidschicht zwischen Metall und Keramik auftritt. Zwar wird bei langen Oxidationszeiten ebenfalls ein hoher Rißwiderstand erreicht, doch erscheint die Bildung großer oxidfreier Kornsäume im Zusammenhang mit der an diesen Stellen erleichterten Rißentstehung als gefährlich. Eine verformte Oberfläche führt zu einer Erniedrigung des Rißwiderstandes der Grenzfläche Metall/Keramik.

4.6. Einfluß thermischer Spannungen auf die Rißausbreitung

Zur Untersuchung des Einflusses thermischer Spannungen auf das Rißausbreitungsverhalten des Verbunds wurden die Proben von der Brenntemperatur (960°C) nach t_B schnell abgekühlt ($\dot{T} \approx 60\text{K/min}$, Abb.16) und zur Einstellung verschiedener Spannungswerte anschließend auf die in Kap.4.2.4. beschriebene Weise wärmebehandelt. Da die höchste Temperatur bei der Wärmebehandlung mit 635°C deutlich unterhalb der Aufbrenntemperatur von $T_B = 960^{\circ}\text{C}$ lag, ist mit keiner Veränderung der Eigenschaften der Verbindungszone zu rechnen. Eine Bemerkung zu den angegebenen Brenndauern sei hier noch eingefügt. Proben, die langsam abgekühlt wurden ($\dot{T} = 3\text{K/min}$) verbleiben bei Beginn der Abkühlung noch längere Zeit im Bereich der Brenntemperatur. Dies bedeutet, daß die tatsächliche Brenndauer bei langsam abgekühlten Proben größer ist als bei schnell abgekühlten. Berücksichtigt man die Ergebnisse in Kap.3.5.2., so ist zu erwarten, daß die Grenzfläche der schnell abgekühlten Proben einen höheren Rißwiderstand besitzen als langsam abgekühlte mit nominell gleicher Brenndauer. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Riß aus der Grenzfläche in die Keramik ausweicht, steigt dadurch (Kap.2.2.3.1.).

Die im folgenden angegebenen Werte der thermischen Spannung gelten für lange Bimaterialstreifen ($W/B > 5$, Kap.3.5.4.) in einem Abstand von den Enden des Verbunds, der etwa der Höhe der Proben entspricht $/23/,/82/$. Diese Größe beschreibt nicht den Absolutwert der Normalspannung in den Verbundproben für die Bruchexperimente ($W/B \approx 1,4$), $/82/$), doch kann sie als vergleichendes Maß zwischen unterschiedlichen Proben verwendet werden. Das Vorzeichen bleibt erhalten $/82/$.

4.6.1. Druckspannungen in der Keramik

Schnell abgekühlte Verbundproben der verwendeten Geometrie aus Leg.B und VITA VMK 68 531* besitzen Druckspannungen von $\sigma_{th} \approx -35\text{MN/m}^2$ in der

Keramik (Kap.4.2.4.). Entsprechend den Ausführungen in Kap.2.2.3.1. wird deshalb ein von der Grenzfläche in die Keramik abweichender Rißverlauf erwartet, sofern die Bedingung

$$G_{\max}(\theta) - G(0) > R(\text{Keramik}) - R_{GF} \quad (19a)$$

erfüllt ist. Außerdem ist ein im Vergleich zum spannungsfreien Verbund verminderter Rißwiderstand zu erwarten.

Abb.83a zeigt die metallseitige Bruchfläche einer sechs Minuten gebrannten Probe, die den erwarteten Rißverlauf in die Keramik vom Kerbgrund an bestätigt. Es gilt festzuhalten, daß der Riß *n i e* in die Grenzzone gelangt. Im Gegensatz zu Kap.2.2.3.1. erhält man jedoch im Vergleich zur spannungsarmen Probe eine deutliche Verschiebung des $\log \dot{a} - \log R$ -Verlaufs zu höheren Rißwiderständen (Abb.84a). Der Riß verläuft zwar vollkommen in der Keramik, doch wird deren Rißwiderstand nicht erreicht. Das Rißausbreitungsverhalten läßt sich durch $\dot{a} \propto R^{n/2}$ beschreiben, wobei *n* kleiner ist als bei der homogenen Keramik hoher Dichte und bei Verbundproben mit $\dot{T} \approx 5K/min$.

Dieses Ergebnis scheint im Widerspruch zu Kap.2.2.3.1. zu stehen, doch muß bemerkt werden, daß eine wesentliche Voraussetzung der dort durchgeführten Berechnung, nämlich, daß sich der Riß in der geschwächten Grenzzone befindet, nicht erfüllt ist. Der Riß (bzw. in diesem Fall der Kerb) liegt in der Keramik*) (Abb.85), so daß die Festigkeitseigenschaften der Keramik die Rißausbreitung kontrollieren. Das Maximum der Energiefreisetzungsrate liegt auf der der Grenzfläche abgewandten Seite der Kerbebene (Kap.2.2.3.1.), so daß der Riß weiter in die Keramik vordringt. Die Anwesenheit der thermischen Spannungen ist auch dafür verantwortlich, daß der Rißwiderstand trotz Rißverlauf in der Keramik geringer ist als bei homogener VITA VMK 68 531* (2.2.3.1.). Ein weiteres Indiz für die festigkeitsmindernde Wirkung der inneren Spannung ist der gegenüber dem homogenen Fall verkleinerte Rißausbreitungsexponent (3.2.4.).

Abb. 84b zeigt das Ergebnis der Rißausbreitungsmessung an 30 Minuten gebrannten Proben mit den gleichen thermischen Spannungen wie bei 84a. Die Erhöhung der Brenndauer bewirkt im Gegensatz zum spannungsarmen Verbund (4.5.2.) keine Verringerung der Verbundfestigkeit. Die Steigerung der Festigkeit der Keramik mit zunehmendem t_B macht sich jedoch nicht in einer Rißwiderstandssteigerung des Verbunds bemerkbar, so daß sich die

*)Das unterschiedliche Abtragsverhalten von Metall und Keramik führt dazu, daß der Kerb zwar entlang der Metall/Keramik-Grenzfläche liegt, der Kerbgrund jedoch immer in die Keramik verschoben ist, d.h. die tiefste Stelle des Kerbs liegt in der Keramik

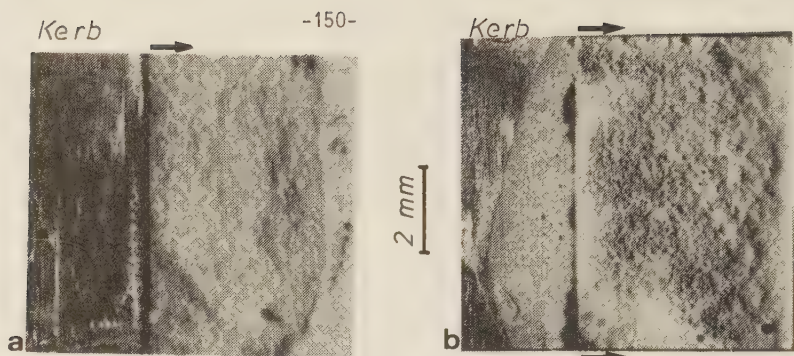


Abb.83: Metallseitige Bruchfläche bei $\sigma_{th} \approx -35 \text{ MN/m}^2$,
a) $t_B = 6 \text{ min}$, b) $t_B = 30 \text{ min}$

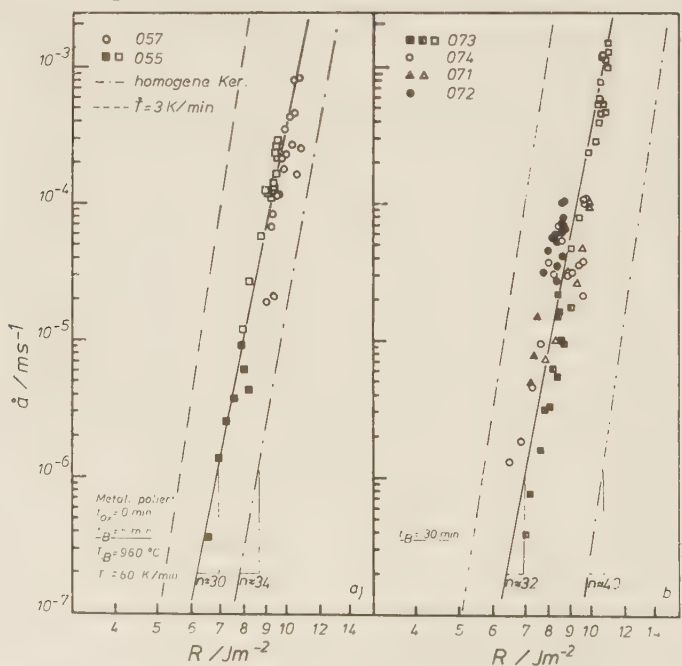


Abb.84: Rißausbreitungsverhalten bei Proben mit Druckspannungen von $\sigma_{th} \approx -35 \text{ MN/m}^2$ für a) $t_B = 6 \text{ min}$ und b) $t_B = 30 \text{ min}$

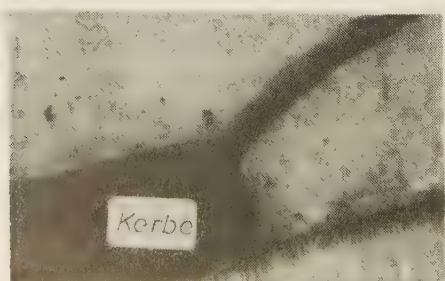


Abb.85: Rißbeginn am Kerbgrund einer Probe mit $\sigma_{th} \approx -35 \text{ MN/m}^2$
Keramik
Metall
0,1mm

erhöhte Brenndauer in Vergleich zur Keramik doch wiederum negativ auswirkt. Der Rißverlauf findet zwar deutlich näher an der Grenzfläche Metall/Keramik statt (Abb.83b), doch erreicht er auch hier kaum die Grenzzone. Ein Vergleich mit den Bruchflächen der spannungsarmen Proben (Abb.53) zeigt, daß sich der Riß im wesentlichen in der porösen Keramiksicht nahe der Grenzzone ausbreitet. Der beobachtete Rißverlauf ist für die gegenüber der Messung in Abb.84a erhöhten Streuung verantwortlich.

Der beobachtete Rißverlauf in der Zone erhöhter Porosität kann folgendermaßen verstanden werden:

Der Riß, der kaum in der Grenzzone läuft, hat wegen der thermischen Spannungen die Tendenz, weiter in die Keramik auszuweichen. Dies geschieht auch, solange sich der Riß in der Zone erhöhter Porosität befindet, da der Rißwiderstand dort gegenüber der homogenen Keramik verringert ist. Beim Verlassen dieser Zone steigt der Rißwiderstand an (4.2.2.4.), was bedeutet, daß $G_{\max}$ ($\theta_{\max}$) (Abb.4) nicht mehr ausreicht, den Riß in der vorliegenden Richtung weiterzutreiben. Der Riß bleibt entweder stehen oder verläuft unter erhöhtem Energieaufwand in dieser Grenzzone. Die vorliegenden Poren wirken möglicherweise analog der in 4.3. beschriebenen Art, so daß der Riß in die poröse Grenzzone zurückgeholt wird. *) Der eben beschriebene Vorgang kann erneut ablaufen. Sowohl der verringerte Rißwiderstand der porösen Schicht als auch die festigkeitsmindernde Wirkung der thermischen Spannungen könnten den Unterschied zum Rißwiderstand der homogenen Keramik erklären. Möglicherweise ist auch das Spannungsfeld der Haftoxidschicht zwischen Metall und Keramik mit für diesen Rißverlauf verantwortlich, das zu lokalen **) Veränderungen der Energiefreisetzungsrates führen kann.

Hohe thermische Druckspannungen in der Keramik erhöhen im Widerspruch zu theoretischen Abschätzungen (2.2.3.1.) den Rißwiderstand des Verbunds. Verantwortlich für diese Diskrepanz sind präparationsbedingte Schwierigkeiten, den Beginn der Rißausbreitung in die geschwächte Grenzzone zu legen; für das Rißausbreitungsverhalten ist deshalb die Festigkeit der Keramik maßgebend. In Übereinstimmung zu Kap.2.2.3.1. kann jedoch

*) Im Gegensatz zu 4.3.2.3. resultiert eine R-Ermiedrigung, da der Riß in die schwächere Zone zurückgeholt wird

**) Vorallem dann, wenn (wie häufig gefunden) die Schicht nicht gleichmäßig aufgewachsen ist

festgehalten werden, daß

- thermische Druckspannungen in der Keramik zur Rißablenkung in diese führen
- wegen der bereits gespeicherten elastischen Energie die von außen aufzubringende Energiefreisetzungsrates und somit die Belastbarkeit gegenüber der homogenen Keramik verringert ist.

Eine Steigerung der Brenndauer von sechs auf dreißig Minuten hat keinen Einfluß auf die Verbundfestigkeit. Bezieht man jedoch die Festigkeitssteigerung der Keramik mit in die Betrachtung ein, so führt sie zu einer relativ verringerten Festigkeit (Abb.84).

Druckspannungen in der Keramik schützen die Grenzzone vor Rißausbreitung!

4.6.2. Zugspannungen in der Keramik

Zugspannungen in der Keramik verursachen ein Maximum der lokalen Energiefreisetzungsrates auf der Seite des Metalls bei äußerer Mode-I-Belastung (Abb.4, Kap.2.2.1., Kap.2.2.3.1.), so daß der Riß bevorzugt in das Metall laufen müßte. Da jedoch der Rißwiderstand des Metalls deutlich höher ist als der Keramik, kann dies (siehe (19a)) ausgeschlossen werden. Es ist deshalb aufgrund der Überlegungen zur Rißausbreitung unter "mixed-mode"-Belastung zu erwarten, daß der Riß entlang $\theta = 0$ verläuft (Abb.4). Der im Experiment beobachtete Rißverlauf ist jedoch uneinheitlich und nicht reproduzierbar. Man findet:

- i) Rißverlauf nur in der Keramik ähnlich wie in Abb.83a
- ii) Rißverlauf, der in der Grenzzone beginnt und mit zunehmender Rißausbreitung in die Keramik ausweicht (Abb.86a)
- iii) Rißverlauf abwechselnd in Grenzzone und Keramik (Abb.86b).

Ähnlich streuend sind die Ergebnisse der Rißausbreitungsmessungen (Abb.87a+b) bei zwei verschiedenen Werten der thermischen Spannung. Während in 4.6.1. stets ein Verhalten $\dot{a} \propto R^{n/2}$ gefunden wurde, sind hier wieder unterschiedlichste $\dot{a} - R$ - Verläufe zu beobachten. Dies ist auf den zwischen Keramik und Grenzzone wechselnden Rißverlauf zurückzuführen. Läuft der Riß vollständig in der Keramik, so liegt wieder ein Rißausbreitungsverhalten analog $\dot{a} \propto R^{n/2}$ vor. Ein Unterschied der Rißwiderstände

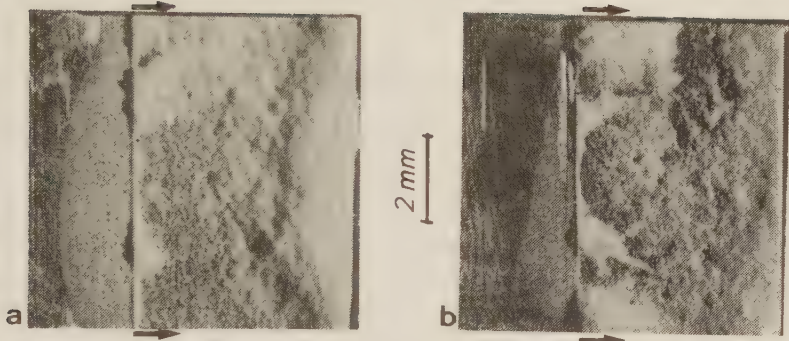


Abb.86: Bruchfläche von Proben mit Zugspannung

a) Nr.077; $\sigma_{th} \approx 12 \text{ MN/m}^2$, b) Nr. 064; $\sigma_{th} \approx 25 \text{ MN/m}^2$

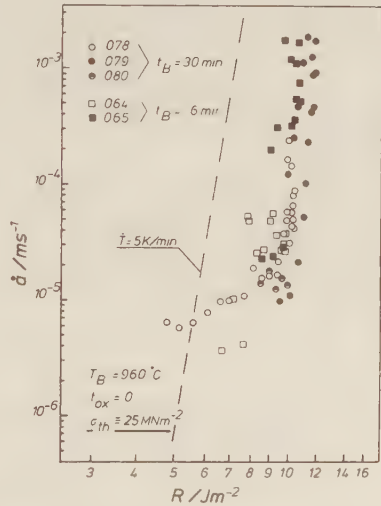
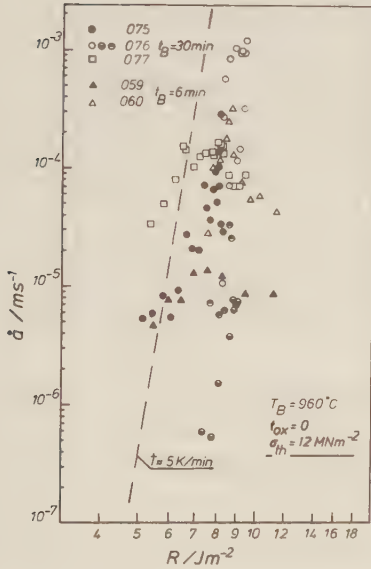


Abb.87: Rißausbreitungsverhalten für Verbundproben mit Zugspannung in der Keramik

bei unterschiedlichen Brenndauern ist kaum festzustellen, wobei die in Kap.4.6.1. zu diesem Punkt gemachten Anmerkungen übertragbar sind.

Der Vergleich der Rißwiderstandsmessungen bei thermischen Druck- (4.6.1.) und Zugspannungen zeigt, daß bei Zug

- eine deutlich erhöhte Streuung auftritt
- der Rißwiderstand zu Beginn der Rißausbreitung häufig bei geringen Werten im Bereich der Proben aus 4.3. liegt. Berücksichtigt man, daß bei diesen Proben der Rißverlauf stets zu einem großen Teil in der Keramik stattfindet (Abb.86a und b), so kann davon ausgegangen werden, daß die Festigkeit der Grenzzone bei Anwesenheit von Zugspannungen noch kleiner ist, so daß diese wieder speziell im Zusammenhang mit der Rißentstehung bedenklich erscheinen.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß sich Zugspannungen negativ auf die Festigkeit des Verbunds auswirken.

Das beobachtete Rißausbreitungsverhalten bei Zugspannungen kann mit Hilfe der dargestellten Literatur und der Ausführungen in Kap.2.2. nicht eindeutig verstanden werden. Eine mögliche Ursache für die Rißabweichung in die Keramik kann dem $G(\theta)$ -Verlauf in Abb.4 entnommen werden. $G(\theta)$ steigt im Bereich des Werkstoffs mit Zugspannungen (hier Keramik) bei großen k und θ erneut an, so daß für $\theta < 0$ (Abb.4) ein gegenüber $\theta = 0$ erhöhtes G vorliegt.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß den Betrachtungen in Kap.2.2. stark vereinfachte Annahmen zu Grunde liegen, die der Komplexität der Übergangszone nicht gerecht werden. Insbesondere werden folgende Punkte nicht berücksichtigt:

- Es liegt eine zusätzliche Mode-III-Belastung vor.
- Die thermischen und Anisotropie-Spannungen nehmen mit dem Abstand von der Grenzfläche Metall/Keramik ab.
- An der Grenzzone liegt eine Vielzahl von Gefügeinhomogenitäten vor.
- Überlagert werden die Spannungen der äußeren Belastung, die Anisotropiespannungen, die thermischen Spannungen aufgrund der Unterschiede der Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Keramik und die thermischen Spannungen, die durch die Haftoxidschicht (falls vorhanden, Kap.3.5.2.) eingebracht werden, so daß ein komplexer, schwer erfaßbarer Spannungszustand an der Rißspitze erwartet werden kann.

Folglich ist die Diskrepanz zwischen den theoretischen Betrachtungen und den experimentellen Ergebnissen nicht überraschend.

5. Abschließende Bemerkungen

5.1. Bruchmechanische Messung der "Haftfestigkeit" eines Schichtverbunds

Die theoretischen Arbeiten zur Bruchmechanik des Grenzflächenrisses zeigen /65-69, 72-75, 77-78/, daß das K_I -Konzept, das bei homogenen Werkstoffen bevorzugt zur Bestimmung einer kritischen Bruchkenngröße verwendet wird, nicht anwendbar ist, da trotz reiner äußerer Mode-I-Belastung bei unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der Partner eine "mixed-mode" - Beanspruchung vorliegt. Dies wird auch experimentell bestätigt /71/. Ansätze zur Definition eines "Grenzflächen-Spannungsintensitätsfaktors" sind zwar vorhanden /70/, doch ist deren Anwendbarkeit nicht gesichert. Demgegenüber bietet das hier verwendete G-Konzept den Vorteil, daß auch bei "mixed-mode"-Beanspruchung eine korrekte Ermittlung des Rißausbreitungskriteriums erfolgt, da die Energiefreisetzungsrate Mode I-II- und III-Belastung, ihrem Energiebeitrag entsprechend, berücksichtigt. Zur Diskussion der Ergebnisse der Rißausbreitungsmessung, speziell im Zusammenhang mit Rißverlauf bzw. Rißausbreitungsrichtung ist jedoch auch hier eine lokale Betrachtung des Spannungsfeldes vor der Rißspitze notwendig. Da dieses beim Schichtverbund zwar qualitativ bekannt ist, jedoch keine allgemein akzeptierte Lösung existiert, kann dies ebenfalls nur qualitativ geschehen.

Der praktisch realisierbare Verbund (z.B. der in dieser Arbeit untersuchte) unterscheidet sich wesentlich von dem den theoretischen Berechnungen zu Grunde gelegten, so daß die Übertragbarkeit der Theorie auf den realen Verbund in Frage gestellt werden muß. Insbesondere sind folgende, von den Voraussetzungen der Theorie abweichende Eigenschaften zu nennen:

- a) Die Grenze Metall/Keramik trennt nicht zwei isotrope Partner; vielmehr liegen auf der Keramikseite zwei Gebiete unterschiedlicher Festigkeit vor (Grenzzone, Keramik, Kap.4.3.).
- b) Der Riß läuft (bis auf eine Ausnahme, Kap.4.4.1.) nie bzw. nur in kleinen Teilbereichen in der Grenze Metall/Keramik, ansonsten nahe dieser in einer keramikseitigen Grenzzone. Auch in diesem Fall bleibt die "mixed-mode"-Belastung erhalten /114/.
- c) Die Grenze Metall/Keramik ist nicht ideal eben (4.1., 4.5.)

- d) Es sind thermische Spannungen vorhanden (4.2.4.,4.6.).
- e) In der Grenzzone liegen mikroskopische Gefügeinhomogenitäten vor, die das Spannungsfeld des Risses lokal ändern (Poren) oder aufgrund erhöhter Festigkeit die Rißausbreitung verhindern (Kristallite).

Speziell die in c)-e) dargestellten Eigenschaften des Verbunds führen zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung der "Haftfestigkeit", also der mechanischen Festigkeit der Übergangszone Metall/Keramik. Die Anwesenheit hoher thermischer Druckspannungen bewirkt z.B., daß der Riß niemals die geschwächte Grenzzone erreicht (4.6.1.). Die gegenüber spannungsarmen Proben gleicher Herstellung festgestellte Erhöhung von R ist deshalb nicht auf eine Erhöhung der "Haftfestigkeit", sondern auf eine Verlagerung des Rißverlaufs in die Keramik zurückzuführen. Bei spannungsarmen Proben wird der Riß lokal an Gefügeinhomogenitäten aus der geschwächten Grenzzone in die Keramik*), ein Gebiet höheren Rißwiderstands, abgelenkt, was zu einem gemischten Rißverlauf und somit zu einer Überschätzung der "Haftfestigkeit" führt. Durch die quantitative Vermessung der Bruchfläche konnte gezeigt werden, daß die untere Begrenzung des Streubands der Rißwiderstandsmessung in den meisten Fällen die Festigkeit der Grenzzone Metall/Keramik beschreibt (3.3.,3.4.,3.5.). Diese Werte werden stets in Bereichen der Bruchflächen gefunden, in denen kaum Keramik auf der metallseitigen Bruchfläche vorhanden ist, wobei dies am häufigsten zu Beginn der Rißausbreitung erfüllt ist (3.3.). In einigen wenigen Fällen (3.5.1./3.6.) liegt jedoch auch die untere Begrenzung des Streubands wegen des zu hohen Keramikanteils auf der metallseitigen Bruchfläche bei zu großen Werten. Aus den vorliegenden Ausführungen kann gefolgert werden, daß mit den vorgestellten Verfahren der kontrollierten Rißausbreitung im Vierpunktbiegeversuch der Rißwiderstand des Verbunds Metall/Keramik ermittelt werden kann. Inwieweit dieser die Festigkeit der Grenzzone Metall/Keramik ("Haftfestigkeit") beschreibt, kann nur im Zusammenhang mit begleitenden, fraktographischen Untersuchungen beurteilt werden. Die Haftfestigkeit wird nur dann ermittelt, wenn der Riß vorwiegend in der Grenzzone verläuft, was bei fast allen untersuchten Probenchargen (Ausnahme: sandgestrahlte Proben, Proben mit hohen thermischen Spannungen) zumindest zu Beginn der langsamen Rißausbreitung erfüllt war. Ist dies nicht der Fall, so wird ein aus der Festigkeit der Keramik und der Grenzzone gemischter Wert bzw. die Festigkeit der Keramik ermittelt.

*) Gegenüber der Dreipunktbiegung wird das Ausweichen des Risses bei Vierpunktbiegung wegen des konstanten Moments zwischen der inneren Wölben (3.2.2.1.) begünstigt. Aus experimentellen Gründen (Zentrierung exakt an der Grenzfläche, Klebestelle etc.) kann die Dreipunktbiegung jedoch nicht angewandt werden.

Eine Messung der "Haftfestigkeit" ohne gleichzeitige Angabe des Orts des Versagens ist deshalb ohne Aussagekraft.

5.2. RiBausbreitung - RiBentstehung - optimaler Verbund

In Kap. 4.4. - 4.6. wurde gezeigt, daß eine Steigerung des Widerstands gegen RiBausbreitung im Verbund erreicht werden kann, wenn

- die polierten Legierungsproben vor dem Verblenden mit Keramik oxidiert werden (4.5.3.)
- eine stark zerklüftete Grenzfläche Metall/Keramik vorliegt (4.5.1.)
- hohe thermische Druckspannungen in der Keramik vorliegen (4.6.1.)
- voroxidierte Proben so lange gebrannt werden, daß die Festigkeitssteigerung der Keramik mit zunehmendem t_B ausgenutzt, die festigkeitsmindernde Bildung der Haftoxidschicht zwischen Metall und Keramik jedoch verhindert wird (4.5.2.).

Ein deutlicher Abfall von R wurde demhingegen beobachtet bei

- langer Brenndauer (4.5.2.)
- geschliffenen Legierungsoberflächen; sowohl mit als auch ohne vorherige Voroxidation bildete sich das rißwiderstandsmindernde Edelmetallnetz (4.5.1.)
- Verwendung einer unedelmetallfreien Legierung (4.4.1.).

Verbundwerkstoffe mit diesen Herstellparametern besitzen also eine geringe Festigkeit, wobei die Grenzzone die Schwachstelle darstellt.

Für die praktische Anwendung des Verbunds ist neben dem Widerstand gegen die RiBausbreitung eines bestehenden Risses die RiBentstehung und das RiBwachstum von mikroskopisch kleinen Rissen von Bedeutung. Je leichter die beiden letztgenannten Prozesse ablaufen und je größer Gebiete sind, in denen die RiBbildung erleichtert stattfinden kann, desto eher wird eine kritische RiBgröße erreicht, die zum Versagen des Verbunds führt. Aus einer Steigerung des RiBwiderstandes aus Experimenten an makroskopischen Rissen kann nur dann ohne Einschränkung auf eine Steigerung der Haftfestigkeit an nicht gekerbten Proben geschlossen werden, wenn diese durch eine gleichmäßige Festigkeitszunahme der gesamten Grenzzone getragen wird.

Ist dies nicht der Fall, so ist die Übertragbarkeit nicht uneingeschränkt gegeben. Im Zusammenhang mit dem hier untersuchten Verbundproben sind folgende Punkte zu diskutieren:

- a) Die Bildung von Zonen reinen Edelmetalls an Kornsäumen bei langer Voroxidationsdauer (4.1., 4.5.3.).
- b) Die Bildung von Edelmetallteilchen auf der Legierungsoberfläche.
- c) Die Wirkung zerklüfteter Phasengrenzen Metall/Keramik auf die Rißausbreitung.

zu a): Die Oxidationsuntersuchungen in Kap. 4.1. haben gezeigt, daß bei langen Glühdauern, bevorzugt an Kornsäumen, Zonen reinen Edelmetalls entstehen, die entsprechend Kap. 4.4.1. eine sehr schlechte Haftung zur Keramik besitzen. Dies wird dadurch bestätigt, daß der Riß bei seiner Ausbreitung in der Grenzzone bevorzugt solche Stellen schneidet (4.5.3.). Es ist deshalb anzunehmen, daß die Rißentstehung bzw. die Ausbreitung mikroskopischer Risse an diesen Stellen mit einem verringerten Energieaufwand verbunden ist. Die Oxidationsdauer sollte folglich so kurz gewählt werden, daß keine Kornsäume reinen Edelmetalls entstehen, was bei $t_{\text{Ox}} \approx 10\text{min}$ offensichtlich gewährleistet ist (Kap.4.1.). Da die Bildung von Kornsäumen an geschädigten Korngrenzen (speziell wenn dort Lunker vorhanden sind) wegen der dort erhöhten Oxidationsgeschwindigkeit beschleunigt abläuft, kann bei einem lunkerfreien Gußgefüge eine höhere Festigkeit bzw. Lebensdauer des Verbundes erwartet werden.

zu b): Die Bildung von reinem Edelmetall an der Legierungsoberfläche ist, wie in a) diskutiert, schädlich. Während jedoch isolierte Edelmetallteilchen als relativ unkritisch betrachtet werden können (bildet sich um ein solches EMT ein Riß, so liegt praktisch eine kleine Pore vor), sind zusammengewachsene EMT (Grenzfall:Edelmetallnetz) wegen ihrer großen, relativ ebenen Grenzfläche zur Keramik analog den Kornsäumen in a) Orte erleichterter Rißbildung bzw. Rißvergrößerung.

zu c): Die starke Steigerung der Rauigkeit der Grenzfläche Metall/Keramik führt zu einer Erhöhung des experimentell ermittelten Rißwiderstands am Verbund, da die Rißausbreitung des makroskopisch unter Mode-I- Belastung stehenden Risses in der Grenzzone geometrisch behindert wird (3.5.1.). Die Rauigkeit hat jedoch keine Steigerung der "Haftfestigkeit"

zur Folge, d.h. die Grenzzone ist immer noch die schwächste Stelle des Verbunds. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß der Riß stets die Grenzfläche Metall/Keramik schneidet, wenn dies geometrisch möglich ist. Es muß deshalb angenommen werden, daß die starke Rißwiderstandserhöhung bei der Ausbreitung eines makroskopischen Risses nicht in gleicher Weise beim ungekerbten Verbund zu erwarten ist.

Entsprechend den Ergebnissen der Rißausbreitungsmessungen und der fraktographischen Untersuchungen und der oben geführten Diskussion ist ein Verbund hoher Festigkeit zu erwarten, wenn

- die Bildung von geschwächten Zonen (Gebiete reinen Edelmetalls) verhindert wird, die eine erleichterte Rißentstehung ermöglichen
- die Phasengrenze Haftoxid/Keramik in der Legierung liegt, d.h. die Bildung einer festigkeitsmindernden Oxidschicht zwischen Metall und Keramik unterdrückt wird und somit ein hohes R in der Grenzzone vorliegt
- die Brenndauer und die Voroxidationszeit so gewählt werden, daß sich die Festigkeitssteigerung der Keramik mit t_B positiv auf die Festigkeit der Grenzzone auswirkt.

Für den Fall der Legierung B kann folglich ein optimaler Verbund erwartet werden, wenn eine lunkerfreie, polierte Legierungsoberfläche ca. 6-10 Minuten voroxidiert und anschließend die Keramik aufgebrannt wird, wobei $t_B < 2 t_{ox}$ gewählt werden sollte (4.1.). Unter diesen Bedingungen wird weder die Bildung von großen, unedelmetallfreien Kornsäumen noch die Entstehung der schädigenden Haftoxidschicht beobachtet. Die für die Verankerung der Keramik in der Metalloberfläche notwendigen, etwas tiefer liegenden Haftoxide sind jedoch bereits vorhanden (4.1.1.2., 4.1.6.), so daß der Rißwiderstand der Grenzzone im wesentlichen durch den der Keramik bestimmt wird (4.5.3.). Der erreichte Rißwiderstand ist höher als bei Proben mit hohen Druckspannungen in der Keramik, bei denen der Riß (4.6.1.) nur in der Keramik verläuft. Geringe innere Spannungen werden deshalb als vorteilhaft angesehen, zumal andernfalls die erhöhte elastisch gespeicherte Energie die Rißentstehung bzw. Rißausbreitung mikroskopischer Risse in der Grenzzone unterstützen wird.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die Grenzzone stets die schwächste Stelle des untersuchten Verbunds sein wird, da selbst bei optimaler Herstellung dort, wenn auch kleine, Bereiche geringerer Festigkeit vorliegen (vgl. Edelmetallstege zwischen den Vertiefungen der Haftoxide, 4.5.3.).

5.3. Mechanismen der Haftentstehung

Sowohl die Ergebnisse der mikroskopischen als auch die der mechanischen Messungen bestätigen, daß den Haftoxidbildnern der Edelmetall-Legierung eine wesentliche Rolle bei der Haftentstehung zwischen Metall und Keramik zuzuweisen ist. Der eigentlichen Reaktion zwischen dem Haftoxid und der Keramik wurde im Verlauf der Arbeit relativ wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Aus den beobachteten abrupten Phasenübergängen von Haftoxid und Keramik bzw. der deutlichen Trennbarkeit der beiden Phasen bei guter Benetzung (vgl. 4.1. und 4.5.1., Abb. 71) wird jedoch geschlossen, daß die Reaktion zwischen beiden in einem eng begrenzten Bereich stattfindet. Eine Sauerstoffbrückenbindung z.B. /6,7,18,36,37,42,43/ erscheint wahrscheinlicher als eine ausgeprägte Interdiffusion /43,44/ der beiden Phasen.

An der Grenzfläche sind je nach Vorbehandlung zwei unterschiedliche Fälle zu beobachten:

- a) Es entsteht eine Haftoxidschicht, die die Legierung überzieht (t_B groß) (vgl. Abb. 4.1.6.). Die Reaktion zwischen Haftoxid und Keramik kann auf der gesamten Verbindungsfläche stattfinden, weshalb vom Standpunkt der chemischen Haftung optimale Festigkeit erwartet werden kann /6,7/. Der dennoch verringerte Reißwiderstand der Grenzzone kann aufgrund der physikalischen Eigenschaften der Schicht verstanden werden (Kap. 4.5.2.).
- b) Zwischen den Haftoxiden, die sich in Vertiefungen der Legierungsoberfläche befinden (voroxidierte Probe) und der Keramik ist die Reaktion analog a) zu erwarten. Wegen der dadurch entstehenden Durchdringung von Metall und Keramik resultiert aus der chemischen Wechselwirkung der Keramik mit dem Haftoxid eine mechanische Verankerung der Keramik im Metall.

Die bei der Oxidation entstehende Rauigkeit der Metalloberfläche (4.1.) kann einen zusätzlichen Beitrag zur mechanischen Haftung liefern.

6. Zusammenfassung

In einem Versuch mit kontrollierter Rißausbreitung bei Vierpunktbiegung wurde der Verbund Edelmetall-Aufbrennlegierung/Dentalkeramik (vorwiegend in der Grenzzone) bruchmechanisch charakterisiert. Da das Konzept des Spannungsintensitätsfaktors wegen der auch bei reiner Mode-I-Belastung stets vorhandenen "mixed-mode"-Beanspruchung in Grenzflächennähe nicht auf den Verbund anwendbar ist, wurde das Konzept der Energiefreisetzungsrate gewählt. Ergebnisse von mikrostrukturellen und analytischen Untersuchungen sowie der Charakterisierung der für den Verbund wichtigen Eigenschaften der Ausgangswerkstoffe (Keramik: Rißausbreitungsverhalten, thermisches Ausdehnungsverhalten; Metall: Oxidation) wurden zur Interpretation der bruchmechanischen Messungen herangezogen.

Durch den Übergang vom Schlickerauftrag zum Trockenpressen als neues Auftragsverfahren der Keramik auf die Legierung konnte die als Grundvoraussetzung für die Untersuchungen notwendige reproduzierbare Probenherstellung gewährleistet werden. Die beim Schlickerauftrag auftretende Standardabweichung des mittleren Rißwiderstands $\bar{R}$ (Leg.B) konnte von $\pm 45\%$ auf $\pm 13\%$ gesenkt werden, während der Mittelwert von $6,2 \text{ J/m}^2$ auf $8,8 \text{ J/m}^2$ angehoben wurde. Eine starke Verringerung der Grenzflächenporosität konnte ebenfalls erzielt werden.

Die korrekte Bestimmung der bruchmechanischen Daten mit der geklebten Vierpunktbiegeprobe unter Verwendung einer experimentell ermittelten Rißlängenabhängigkeit der Nachgiebigkeit wurde durch vergleichende Messungen an homogenen und geklebten Glas - Biegeproben sichergestellt, solange darauf geachtet wurde, daß keine die Rißausbreitung beeinflussenden inneren Spannungen durch den Klebprozeß erzeugt werden.

Die homogene VITA VMK 68 531* - Grundmasse zeigte ein Rißausbreitungsverhalten entsprechend $\dot{a} \propto R^{n/2}$, was aufgrund des hohen Glasphasenanteils verständlich ist. Eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit führte, ebenfalls analog zu Glas, zu einem verringerten Rißwiderstand, während n konstant blieb. Sowohl R als auch n sind deutlich größer als bei Glas. Abnehmende Porosität, steigende Brenndauer bei der Herstellung und langsame Abkühlgeschwindigkeit von der Brenntemperatur hatten eine Steigerung des Rißwiderstands und des Rißausbreitungsexponenten zur Folge.

Das thermische Ausdehnungsverhalten, das hauptsächlich für die thermischen Spannungen im Verbund verantwortlich zeichnet, zeigte ebenfalls deutliche Analogie zum Glas. Die bei hoher Abkühlgeschwindigkeit auftretende geringe Kontraktion und das damit verbundene Relaxationsverhalten bei der Wärmebehandlung im Glas - Übergangsbereich wurde zur definierten Einstellung thermischer Spannungen im Verbund verwendet.

Die Oxidation der unedlen Bestandteile der Edelmetall-Legierungen führte zu einer starken Veränderung der Legierungs-Oberfläche und beeinflusst somit die Struktur des Übergangs Metall/Keramik. Bei der Glühung an Luft bildeten sich auf Korngrenzen und im Volumen der Randschicht innere Oxide mit Verbindung zur Oberfläche; die Kontaktstellen lagen in Vertiefungen der Oberfläche. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen und der Tatsache, daß die Löslichkeit von Sauerstoff in Goldlegierungen gering ist, wurde ein Mechanismus der Oxidation vorgestellt, der unter der Annahme der hinreichend schnellen Diffusion des Sauerstoffs im Oxid zur Phasengrenze Haftoxid/Keramik die Wanderung der Unedelmetalle zur Reaktionsfront als zeitbestimmenden Schritt beinhaltet. Die beobachtete Bildung von Kornsäumen reinen Edelmetalls kann hiermit ebenfalls erklärt werden. Die von der Verformung der Oberfläche abhängige Bildung von Edelmetallteilchen auf der oxidierten Legierung wurde auf Kurzschlußdiffusion entlang Korngrenzen und Versetzungen zurückgeführt; als Triebkraft ist die durch die innere Oxidation erzeugte Gitterverzerrung zu nennen. Bei den drei untersuchten Legierungen mit unterschiedlicher Unedelmetallzusammensetzung wurde stets dieses Oxidationsverhalten beobachtet.

Die lange Glühung verblendeter Proben hatte die Bildung einer Haftoxidschicht zwischen Metall und Keramik zur Folge, was auf die in diesem Fall zeitbestimmende Diffusion des Sauerstoffs durch die Keramik zur Grenzfläche zurückgeführt wurde.

Die bei den Reißwiderstandsmessungen im Bereich der Grenzzone gefundenen Unterschiede im Reißausbreitungsverhalten gleich hergestellter Verbundproben konnten auf den variierenden Anteil der Keramik auf der metallseitigen Bruchfläche zurückgeführt werden; Reißverlauf in der Keramik führt zu einer Erhöhung des Reißwiderstands. Das Ausweichen des Risses

aus der geschwächten Grenzzone in die Keramik wird durch Inhomogenitäten (z.B. Poren, Kristallite) der Grenzzone verursacht. Die quantitative Vermessung der Bruchfläche zeigte am Beispiel der Leg.B, daß die untere Begrenzung des R-Streubandes im $\log \dot{a} - \log R$ -Diagramm ein Maß für die Festigkeit der Übergangszone Metall/Keramik (Haftfestigkeit) darstellt. Die Rißwiderstände zu Beginn der Rißausbreitung lagen entsprechend dem geringen Anteil der Keramik in diesem Bereich der metallseitigen Bruchfläche bei dieser unteren Begrenzung.

Bei der Untersuchung zum Legierungseinfluß zeigte der Vergleich zwischen einer unedelmetallfreien und drei unedelmetallhaltigen Legierungen, daß für eine ausreichende Haftfestigkeit die Anwesenheit der Haftoxide in der Übergangszone Metall/Keramik erforderlich ist, während die Art der zulegierten Haftoxidbildner offensichtlich von untergeordneter Bedeutung ist. Durch die Zugabe der HOB wurde bei gleichen Herstellbedingungen eine Steigerung des Rißwiderstands von ca. 2 J/m^2 auf 6 J/m^2 erreicht.

Die Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Herstellparameter zeigten, daß das Oxidationsverhalten und damit die Anordnung der Haftoxide und die Veränderung der Morphologie der Legierungsoberfläche von entscheidender Bedeutung für die Haftfestigkeit ist. Die Bildung einer geschlossenen Haftoxidschicht zwischen Metall und Keramik bei langen Brenndauern führte ebenso zu einem Abfall der Haftfestigkeit, wie die Bildung eines Edelmetallnetzes an der Grenzfläche bei vor der Verblendung geschliffenen Legierungsproben. Der beobachtete erneute Anstieg des Rißwiderstands bei sehr hoher Rauigkeit der Legierungsoberfläche resultierte nicht aus der Zunahme der Haftfestigkeit, sondern der geometrischen Behinderung der Rißausbreitung in der Grenzzone, so daß diese größtenteils in der festeren Keramik stattfand. Haftfestigkeitssteigernd wirkte sich die Voroxidation polierter Legierungsoberflächen aus, bei denen die Phasengrenze Haftoxid/Keramik unterhalb der Legierungsoberfläche liegt und somit die Festigkeitseigenschaften der Keramik bis an die Grenzfläche Metall/Keramik erhalten bleibt. Der Rißwiderstand der Keramik wurde jedoch dennoch nicht erreicht. Bei längeren Voroxidationszeiten t_{ox} führte die Bildung von Zonen reinen Edelmetalls an den Kornsäumen zunächst zu einem relativen Minimum von R. Die ständige Zunahme der Rauigkeit führt dann schließlich zum Wiederanstieg bei großen t_{ox} . Die unedelmetallfreien Kornsäume können die Rißentstehung erleichtern. Die Voroxidation ge-

schliffener Legierungsoberflächen wirkt sich wegen der Entstehung eines Edelmetallnetzes wiederum negativ auf die Haftfestigkeit aus.

Thermische Druckspannungen in der Keramik verhindern, daß ein in der Keramik liegender Riß die Grenzzone erreicht. Es wurde entsprechend den theoretischen Überlegungen ein weiter in die Keramik ausweichender Rißverlauf beobachtet, wobei der ermittelte Rißwiderstand kleiner als bei der homogenen Keramik war. Die Auswirkung dieser Spannungen auf die Haftfestigkeit konnte folglich nicht ermittelt werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die durch die elastische Verzerrung zur Verfügung stehende Energie eine erleichterte Rißentstehung in der geschwächten Grenzzone ermöglicht.

Die Wirkungsweise thermischer Zugspannungen in der Keramik konnte mit Hilfe der Theorie letztendlich nicht verstanden werden. Die starke Streuung der mechanischen Messung und der Beginn der Rißausbreitung bei kleinen Rißwiderständen deuteten jedoch auf eine festigkeitsmindernde Wirkung hin.

Aus den vorliegenden Untersuchungen und den Überlegungen zur Rißentstehung in der Grenzzone konnten Herstellbedingungen für einen "optimalen Verbund" abgeleitet werden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die verwendete Methode der kontrollierten Rißausbreitung im Vierpunktbiegeversuch geeignet ist, die Festigkeitseigenschaften der Übergangszone Metall/Keramik zu ermitteln. Wegen der komplexen Vorgänge bei der Haftentstehung können Fehlinterpretationen der mechanischen Messung und falsche Rückschlüsse auf die Festigkeit des Verbunds im praktischen Einsatz nur dann vermieden werden, wenn zur Bewertung auch die Erkenntnisse der Fraktographie herangezogen werden.

7. Literatur

- /1/ G. Steinleitner
DVS-Berichtsband des Intern. Kolloquiums
"Fügen von Keramik, Glas und Metall"
Baden-Baden, 3.-5.Dez. 1980, 100 - 104
- /2/ M.A. Salamah, D. White
in Materials Science Research, Vol. 14
Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal
Systems ed. by J. Pask and A. Evans
Plenum Press New York 1981, 467 - 476
- /3/ Franz Sperner
Z. Metallkde. 67 (1976) 289 - 295
- /4/ P.F. Becher, W.L. Newell
J. Mat. Sci. 12 (1977)
- /5/ H.J. Bruin, A.F. Moore, C.E. Warble
J. Mat. Sci. 7 (1972) 909 - 918
- /6/ J.A. Pask
DHEW-Publication (1977) NIH - 77 - 1227
Alternative to Gold Alloys in Dentistry 235
- /7/ J.A. Pask, A.P. Tomsia
in "Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal-Systems"
Material Science Research 14 (1981) 411 - 419
- /8/ G. Elssner, U. Krohn
Z. Metallkde. 70 (1979) 71 - 79
- /9/ C.C. Bendt, R. McPherson
in "Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal-Systems"
Material Science Research 14 (1981) 619 - 628
- /10/ W. Diem
Dissertation, Universität Stuttgart (1982)

- /11/ G. Elssner, W. Diem, J.S. Wallace
in "Surfaces and Interfaces in Ceramic and Ceramic-Metal-Systems",
ed. by J. Pask, A. Evans, Plenum Press - New York, London (1981)
629 - 640
- /12/ F.W. Kleinlein
Dissertation, Universität Erlangen (1980)
- /13/ F.W. Kleinlein
Ber. Dt. Ker. Ges. 57 (1980) 17 - 22
- /14/ H. Claus
Dental-Labor 28 (1980) 1743 - 1750
- /15/ L. Hermansson, R. Carlsson
Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 77 (1978) 32 - 35
- /16/ M.A. Rouf, L. Hermansson, R. Carlson
Trans. J. Brit. Ceram Soc. 77 (1978) 36 - 39
- /17/ P. Dorsch
cfi/Ber. DKG 59 (1982) 159 - 163
- /18/ E. Wagner
Zahnärztl. Welt/Reform 66 (1965) 343 - 351
- /19/ G.E.O. Widera, J.A. Tesk, R.P. Whitlock
J. Dent. Res. 59A (1980) Abstract 682
- /20/ W. Groll
Diplomarbeit, Erlangen 1980
- /21/ W. Groll, W. Blum, F.W. Kleinlein
Z. Werkstofftechn. 14 98 - 105
- /22/ J. Haußelt, M. Clasing
Metall 36 (1982) 765 - 771

- /23/ S. Timoshenko
J. Opt. Soc. Amer. 11 (1925) 233 - 255
- /24/ J.J. Tucillo, J.P. Nielsen
J. Dent. Res. 51 (1972) 626 - 633
- /25/ P. Dorsch
Ber. Dt. Keram. Ges. 56 (1979) 328 - 331
- /26/ P. Dorsch
cfi/ Ber.DKG 58 (1981) 157 - 163
- /27/ J. A. Tesk, R.P. Whitlock, G.E.O. Widera, A.Holmes, E.E. Parry
Proc. of 4th Annual Meeting, International Precious Metals
Institute, Toronto, Ontanrio, Canada, Pergamon Press (1980) 283 - 291
- /28/ R.L. Bertolotti
J. Dent. Res. 59 (1980) 1972 - 1977
- /29/ C.W. Fairhurst, K.J. Anusacive. R.D. Ringle, S.W. Twiggs
J. Dent. Res. 60 (1981) 815 - 819
- /30/ R.L. Bertolotti, J.P.Moffa
J. Dent. Res. 59 (1980) 2062 - 2065
- /31/ C.W. Fairhurst, K.J. Anusavice, D.T. Hashinger, R.D. Ringle,
S.W. Twiggs
J. Biomed. Mater. Res. 14 (1980) 435 - 446
- /32/ R.P. Whitlock, J.A. Tesk, G.E.O. Widera, A. Holmes, E.E.Parry
Proc. of 4th Annual Meeting, International Precious Metals Institute,
Toronto, Ontario, Canada, Pergamon Press (1980) 273 - 282
- /33/ R.L. Bertolotti, H. Fukui
J. Dent. Res. 61 (1982) 480 - 483
- /34/ J.A. Tesk, R.W. Hinman, G.E.O. Widera, A.D. Holmes, J.M. Cassel
J. Dent. Res. 62 (1983) 585 - 589

- /35/ J.S. Shell, J.P. Nielsen
J. Dent. Res. 41 (1962) 1124 - 1137
- /36/ F. Sperner, N. Harmsen
Mikrochimica Acta, Suppl. 7 (1977) 415 - 427
- /37/ G.P. Stewart, D. Maroso, J.R. Schmidt
J. Dent. Res. 57 (1978) 237 - 243
- /38/ H. Ohno, O. Miyakawa, K. Watanabe, N. Shiokawa
J. Dent. Res. 61 (1982) 1255 - 1261
- /39/ H. Ohno, Y. Kanzawa
J. Mat. Sci. 18 (1983) 919 - 929
- /40/ H. Ohno, Y. Kanzawa, I. Kawashina, N. Shiokawa
J. Dent. Res. 62 (1983) 774 - 779
- /41/ P. Lenz
Dtsch. zahnärztl. Z. 30 (1975) 121 - 125
- /42/ F. Sperner
Z. Metallkde. 57 (1976) 289 - 294
- /43/ K.J. Anusavice, J.A. Horner, C.W. Fairhurst
J. Dent. Res. 56 (1977) 1045 - 1052
- /44/ K. Eichner
Dtsch. zahnärztl. Z. 32 (1977) 955 - 958
- /45/ K.J. Anusavice, P.H. DeHoff, C.W. Fairhurst
J. Dent. Res. 59 (1980) 608 - 613
- /46/ P.H. DeHoff, K.J. Anusavice, P.W. Hathcock
J. Dent. Res. 61 (1982) 1066 - 1069
- /47/ A.A. Caputo, B. Dunn, M.H. Reisbick
J. Dent. Res. 56 (1977) 1501 - 1506

- /48/ M.A. Carpenter, R.J. Goodkind
J.Prosth. Dent. 42 (1979) 86 - 95
- /49/ M.L. Malhorta, L.B. Maickel
J. Prosth. Dent. 44 (1980) 405 - 411
- /50/ J.A. Tesk, G.E.O. Widera, R.W. Hinman, W.G. de Rijk,
Abstract #62, JDR 61, Program and Abstracts, 60 th General Session
IADR (1982)
- /51/ W.G. de Rijk, J.A. Tesk, R.W. Hinman, E. Parry, M. Conner,
O. Widera
Veröffentlichungsmanuskript (1982)
- /52/ S.T. Rasmussen
J. Dent. Res. 57 (1978) 11 - 20
- /53/ A.G. Evans, T.G. Langdon
Progress in Material Science 21 (1976) 171 - 441
- /54/ D. Broek
"Elementary Engineering Fracture Mechanics",
Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn (1978)
- /55/ K. Kriz
Dissertation, Universität Erlangen (1982)
- /56/ I.N. Sneddon
Proc. Roy. Soc. London 187 (1946) 229 - 260
- /57/ A.A. Griffith
Phil. Trans. Roy. Soc. London, 221 (1920) 163 - 198
- /58/ G.C. Sih
Eng. Fract. Mech. 5 (1973) 365 - 377
- /59/ G.R. Irwin, "Fracture", in: Hdb.d.Physik 6
S. Flügge (Ed).Springer, Berlin (1958) 551 - 590

- /60/ J.G. Williams, P.D. Ewing
Int. Journ. of Fracture Mech. 8 (1972) 441 - 446
- /61/ H. Liebowitz, J.D. Lee, J. Eftis
Eng. Fract. Mech. 10 (1978) 315 - 335
- /62/ M.A. Hussain, S.L. Pu, J. Underwood
Fracture Analysis, ASTM STP 560 (1974) 2 - 28
- /63/ G.C. Sih
Int. Journ. of Fracture 10 (1974) 305 - 321
- /64/ M. Ichikawa, S. Tanaka
Int. Journ. of Fracture 18 (1982) 19 - 28
- /65/ M.L. Williams
Bull. of the Seismological Society of America 49 (1959) 199 - 204
- /66/ F. Erdogan
Transaction of the ASME E 30 (1963) 232 - 236
- /67/ J.R. Rice, G.C. Sih
Transaction of the ASME E 32 (1965) 418 - 423
- /68/ A.H. England
Transaction of the ASME E 32 (1965) 400 - 402
- /69/ K.Y. Lin, J.W. Mar
Int. Journ. of Fract. 12 (1976) 521 - 531
- /70/ S.G. Sawyer, R.B. Anderson
Eng. Fract. Mech. 4 (1972) 605 - 616
- /71/ E.M. Wu, R.L. Thomas
Proc. 5th Int. Cong. Rheol, University Park Press, Baltimore 1
(1969) 575 - 587

- /72/ A. Saxena
Fibre Science and Technology 12 (1979) 111 - 112
- /73/ T.T. Wang, T.K. Kwei, H.M. Zapko
Int. Journ. of Fracture Mech. 6 (1970) 127 - 137
- /74/ M. Comninou
Transaction of the ASME 44 (1977) 631 - 636
- /75/ M. Comninou, J. Dundurs
Res. Mechanica 1 (1980) 249 - 264
- /76/ C. Atkinson
Int. Journ. of Fracture 13 (1977) 807 - 820
- /77/ C. Atkinson
Int. Journ. of Fracture 18 (1982) 161 - 177
- /78/ G.B. Sinclair
Int. Journ. of Fracture 16 (1980) 111 - 119
- /79/ D.R. Mulville, P.W. Mast, R.N. Vaishnav
Eng. Fract. Mech. 8 (1976) 555 - 565
- /80/ D.R. Mulville, R.N. Vaishnav
J. Adhesion 7 (1975) 215 - 233
- /81/ C.Y. Wang
T. & A.M. Report 353, University of Illinois
Urbana - Champaign, (1972)
- /82/ M.S. Hess
J. Composite Materials 3 (1969) 630 - 641
- /83/ F. Erdogan
Transactions of the ASME E 32 (1965) 403 - 410
- /84/ A. Piva, E. Viola
Eng. Fract. Mech. 15 (1980) 143 - 174

- /85/ K. Kriz, F.W. Kleinlein
Ber. Dt. Keram. Ges. 57 (1980) 22 - 26
- /86/ H. Richter
Dissertation, Universität Karlsruhe (1974)
- /87/ R. Steinbrech
J. Mat. Sc. 18 (1983) 265 - 270
- /88/ H. Bretfeld, F.W. Kleinlein, D. Munz, R.F. Pabst
und H. Richter
Z. Werkstofftech. 12 (1981) 167 - 174
- /89/ W. Brown, J.E. Srawley
ASTM STP 410, Philadelphia (1966)
- /90/ W.K. Wilson
Eng. Fract. Mech. 2 (1970) 168 - 171
- /91/ J.D. Lubahn
in Proc. ASTM 59 Philadelphia (1959) 885 - 913
- /92/ I. Szabo
"Höhere Technische Mechanik", Springer Verlag
Berlin (1977)
- /93/ H. Hübner, H. Schuhbauer
Eng. Fract. Mech. 9 (1977) 403 - 410
- /94/ J. Wilde
Diplomarbeit, Universität Erlangen (1982)
- /95/ U. Solésc, H. Richter, E. Sommer
Fraunhofer-Institut f. Werkstoffmechanik Freiburg, Bericht
- /96/ Bühler, Hougardy
Atlas der Interferenzschichtlichtmikroskopie DGM (1979)
- /97/ S.M. El-Soudani
Metallography 11 (1978) 247 - 336

- /98/ M. Wünschmann
Dissertation, Universität Erlangen, demnächst
- /99/ Listl
Studienarbeit, Universität Erlangen (1983)
- /100/ Schroll
Studienarbeit, Universität Erlangen (1983)
- /101/ M. Hansen
Constitution of Binary Alloys
McGraw - Hill Book Comp. Inc., New York (1958)
- /102/ Barin, Knacke
Thermochemical Properties of Inorganic Substances
Springer Verlag, Berlin (1973)
- /103/ C. Wagner
Zeitschrift für Elektrochemie 63 (1959) 772 - 782
- /104/ K. Hauffe
Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer Verlag (1966)
- /105/ J. Mimkes
Phys. Rev. B 9 (1974) 5320 - 5322
- /106/ K. Dreyer, Ch. Herzog, Th. Heumann
in "Atomic Transport in Solids and Liquids",
Proceedings of the Europhysics Conference, Marstrand
Sweden (1970) ed. A. Lodding, T. Lagerwell 237 - 240
- /107/ Handbook of Chemistry and Physics
58th Edition (1977 - 1978)
CRC Press, Inc.
Editor Robert C. Weast
- /108/ The Oxide Handbook
Plenum Press New York - Washington - London (1973)
ed. by G.V. Samsonov

- /109/ T.C. Devezas
Dissertation, Universität Erlangen (1981)
- /110/ M. Reindl
Studienarbeit, Universität Erlangen (1981)
- /111/ G. Klein
5. Sitzung des Arbeitskreises Bruchvorgänge (11./12.10.1973) Karlsruhe
- /112/ H. Claus
Das Deutsche Zahnärzteblatt 89 (1980)
- /113/ W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann
Introduction to Ceramics, Second Ed.
John Wiley a. Sons (1975)
- /114/ F. Erdogan
Engineering Fracture Mechanics 3 (1971) 231 - 240
- /115/ B.R. Lawn, T.R. Wilshaw
"Fracture of Brittle Solids", Cambridge University Press
Cambridge (1976)

8. Die wichtigsten verwendeten Symbole

A	:	Rißausbreitungskonstante
A _F	:	Bruchfläche
a	:	Rißlänge
a ₀	:	Anfangsrißlänge, Kerbtiefe
a	:	Rißgeschwindigkeit
B	:	Breite der Vierpunkt-Biegeprobe
C	:	elastische Nachgiebigkeit
C ₀	:	" " (rißfreie Probe)
C _V	:	" " (geklebte Biegeprobe)
C _{VO}	:	" " (rißfreie, geklebte Biegeprobe)
C _M	:	" " der Verformungsmaschine
c	:	Konzentration
D	:	Diffusionskoeffizient
E	:	Elastizitätsmodul
E*	:	effektiver Elastizitätsmodul
e	:	innerer Rollenabstand bei der Vierpunktbiegung
G	:	Energiefreisetzungsrate
G	:	Gibb'sche freie Enthalpie
H	:	Konstante der Bimaterialgleichung
h	:	Gesamtdicke des Verbunds
h _{K(II)}	:	Keramik- (Metall-) Schichtdicke
h _n	:	Abstand der neutralen Fasern im Schichtverbund
K _{I(II)(III)}	:	Spannungsintensitätsfaktor bei Mode-I (Mode-II) Mode-III)
K _{IC}	:	kritischer Spannungsintensitätsfaktor
K _i	:	Grenzflächenspannungsintensitätsfaktor
K _{eff}	:	effektiver Spannungsintensitätsfaktor
k	:	K _{II} /K _I
k _p	:	Profilrauigkeitsindex
k _A	:	Flächenrauigkeitsindex
L	:	Länge des Bimaterialstreifens
l	:	äußerer Rollenabstand bei der Vierpunktbiegung
n	:	Rißausbreitungsexponent
P	:	Last
p	:	Preßdruck
p _{O₂}	:	Sauerstoffpartialdruck

p_k	:	Anteil der Keramik auf der metallseitigen Bruchfläche
R	:	Rißwiderstand
$\bar{R}$	:	mittlerer Rißwiderstand
r	:	Radius
s	:	Weg, Durchbiegung
s_{APP}	:	Apparatur-Verformung
s_P	:	Durchbiegung der Biegeprobe
T	:	Temperatur
$\frac{\circ T}{T}$	:	Temperaturänderungsgeschwindigkeit
T_g	:	Glastemperatur
$T_{o,u}$	:	obere (untere) Grenztemperatur des Glasübergangsbereichs
T_B	:	Brenntemperatur
t_B	:	Brenndauer
t_{OX}	:	Voroxidationsdauer
$v_{\bar{I}}$	:	Querhauptgeschwindigkeit
W	:	Höhe der Biegeprobe
w	:	Durchbiegung eines Bimaterialstreifens
x	:	relative Rißlänge
Y	:	Korrekturfunktion
$Z(x)$	:	Definition siehe S. 31
Index $M(K)$	:	Metall (Keramik)

α	:	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
ψ, β	:	Koeffizienten der Apparatekurve
γ_F	:	spezifische Brucharbeit
δ	:	Definition siehe S. 31
ϵ	:	Dehnung
η	:	Viskosität
κ	:	Scherkorrekturfaktor
λ	:	Bimaterialkonstante
μ	:	Schubmodul
ν	:	Poissonzahl
ρ	:	Dichte
σ	:	Normalspannung
τ	:	Schubspannung

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. B. Ilchner für die Übertragung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Blum und Herrn Dr. F. W. Kleinlein für die wissenschaftliche Betreuung und das stets gezeigte Interesse.

Den wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts, die durch ihre Diskussionsbereitschaft zum Fortkommen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. J. Haußelt für interessante Anregungen und die unkomplizierte Unterstützung bei Material- und Organisationsfragen.

Frau Ch. Schuster, Herrn A. Wagner und all den technischen Mitarbeitern, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Meiner Schwiegermutter, Frau Anni Semlinger, für die schnelle und saubere Erledigung der Schreibarbeiten.

Der Firma Degussa für die Finanzierung der Arbeit.

Lebenslauf

Name: Rudolf, Richard, Werner Groll

Geburtstag: 18. November 1954

Geburtsort: Weißenburg/Bayern

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Schulbildung:

1961-1965 Volksschule in Weißenburg/Bayern

1965-1975 Gymnasium in Weißenburg/Bayern

1975 Abitur (math.-naturwiss. Zweig)

Studium

1975 Beginn des Studiums der Werkstoffwissenschaften
an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg

1977 Vordiplomprüfung

1979 mündliche Hauptdiplomprüfung

31.7.1980 Abschluß des Studiums der Werkstoffwissenschaften
mit dem Diplom

Beruflicher Werdegang:

1.8.1980-31.12.1982 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl I
des Instituts für Werkstoffwissenschaften der
Universität Erlangen-Nürnberg

1.1.1983-31.12.1983 Assistent am Lehrstuhl I des Instituts für
Werkstoffwissenschaften der Universität
Erlangen-Nürnberg

Erlangen, im Dezember 1983

Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen